

**Photonische Sensoren zur Zustandserkennung  
von Lithiumionenbatteriezellen  
und deren Beitrag für einen sicheren und  
optimierten Betrieb dieses Stromspeichertyps**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Antonio Nedjalkov**

aus Freital

genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
22. Oktober 2020

Dekan

Prof. Dr.-Ing. habil. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. rer. nat. Winfried Daum

Betreuer

Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Schade

Gutachter

Prof. Dr.-Ing. habil. Matthias Busse



# Inhaltsverzeichnis

<b>Leitfaden zum Lesen .....</b>	<b>VI</b>
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation, Ausgangssituation und Einordnung der Arbeit .....	1
1.2 Problemstellung und Zielsetzung .....	12
1.3 Aufbau der Arbeit.....	13
<b>2. Lithiumionenbatteriezellen .....</b>	<b>16</b>
2.1 Elektrochemische Stromspeicherung in Batterien.....	16
2.2 Grundsätzlicher Aufbau und Funktionsweise .....	18
2.3 Anodenmaterialien .....	20
2.4 Kathodenmaterialien .....	23
2.4.1 Zweidimensionale Schichtstruktur .....	24
2.4.2 Dreidimensionale Rahmenstruktur .....	30
2.4.3 Eindimensionale Röhrenstruktur.....	31
2.4.4 Dotierung der Übergangsmetallschichten im Kathodenmaterial.....	32
2.5 Elektrolyt .....	39
2.6 Feststoffelektrolytgrenzschicht.....	40
2.7 Degradation und Sicherheit .....	41
2.7.1 Alterung von Traktionsbatterien in Elektrofahrzeugen.....	43
2.7.2 Zelldegradation durch materialinterne mechanische Spannungen .....	48
2.7.3 Nichtaktivmaterialalterung.....	49
2.8 Neuerungen in der Entwicklung.....	52
<b>3. Verfahren zur Zustandsbestimmung .....</b>	<b>55</b>
3.1 Elektrische Kenngrößen .....	55
3.1.1 Grundzustandsvariablen.....	55
3.1.2 Dehnungsüberwachung.....	58
3.1.3 Charakterisierungsmethoden .....	59

3.2	Optische Kenngrößen .....	63
3.2.1	Bragg-Sensorsysteme.....	64
3.2.2	Zeilenwellenleitergitter.....	67
3.2.3	Mikroskopische Analyse.....	68
3.2.4	Photoakustische Gassensoren .....	69
3.2.5	Elektrooptik und Magnetooptik zur Spannungs- und Strommessung.....	70
3.3	Chemische Kenngrößen.....	72
3.4	Analyse des von Lithiumionenbatterien ausgehenden Gefährdungspotenzials.....	74
<b>4.</b>	<b>Untersuchungen an Lithiumionenbatteriezellen mittels optischer Messverfahren.....</b>	<b>83</b>
4.1	Dehnungs- und Temperaturfeldmessungen auf dem Hüllenmaterial .....	83
4.2	Langzeitzyklisierung von Batteriezellen mit faseroptischer Sensorik .....	97
4.3	Faseroptische Dehnungs- und Temperaturmessungen im Batteriemodul .....	111
4.4	Dehnungsmessung im Anodenmaterial .....	124
4.4.1	Herstellung optischer Sensoren für korrosive Messumgebungen.....	124
4.4.2	Dehnungsmessung im Anodenmaterial.....	140
4.4.3	Langzeitzyklisierung mit anodenseitiger Dehnungsüberwachung .....	148
4.5	Brechungsindexmessung im Elektrolyten .....	159
<b>5.</b>	<b>Polymere Sensorstrukturen .....</b>	<b>172</b>
5.1	Konzeptentwurf einer Messfolie für Batteriesensorik.....	172
5.2	Herstellung polymeroptischer Sensorstrukturen.....	175
5.3	Auswertung polymerer Sensorelemente mittels Neuronaler Netzwerke .....	183
<b>6.</b>	<b>Anwendung optischer Messverfahren .....</b>	<b>189</b>
6.1	Zweitelebensdauerbatterien .....	189
6.1.1	Anwendungspotenzial für Zweitelebensdauerbatterien .....	191
6.1.2	Hauptsystemkomponenten eines Inselnetzes und deren Konfiguration .....	193
6.1.3	Überwachung und technische Systemvalidierung.....	197
6.2	Ausblick.....	204

<b>Verzeichnisstruktur .....</b>	<b>VII</b>
Literaturverzeichnis .....	VII
Abbildungsverzeichnis .....	XXIV
Tabellenverzeichnis .....	XXXVI
<b>Eidesstattliche Erklärung.....</b>	<b>XXXVII</b>
<b>Danksagung.....</b>	<b>XXXVIII</b>

## Leitfaden zum Lesen

Wissenschaftliche Abhandlung, Nachschlagewerk und Interpretation; Entwicklungsroman, ästhetische Illustration und Futurologie – zur Ausgestaltung einer Dissertation werden verschiedenste Elemente der Literatur vereint, um den interessierten Lesern eine lehrreiche und zugleich kurzweilige Schrift darzubieten. Da deren Ansprüche an Stilistik, Akkuratess und Systematik freilich individuell sind und die Sachkunde zum betreffenden Forschungsgebiet grundverschieden, sind derartige Ausarbeitungen meistens für bestimmte Zielgruppen adressiert, bei denen beispielsweise ein bestimmtes Grundvokabularium vorausgesetzt und Konventionen wissenschaftlicher Texte als bekannt angenommen werden. Die Ambition dieser Arbeit ist es alle Lesertypen, vom Batterieinteressierten ohne tiefergehende Vorkenntnisse bis zum Ingenieur und Wissenschaftler einzubinden. Es werden daher sowohl auf themenfeldspezifische Abkürzungen, Fachjargon und Kenntnisannahmen verzichtet als auch Zusammenhänge sowie Zielstellungen zu den jeweiligen wissenschaftlichen Experimenten ausführlich und allgemeinverständlich erläutert und die daraus gewonnenen Erkenntnisse dezidiert in den Stellenwert für das betreffende Forschungsfeld eingeordnet.

Einem jedem Kapitel ist ein zusammenfassender Abschnitt vorangestellt, der den Lesern einen Anhaltspunkt bietet die subjektiv relevanten Bereiche abzugrenzen und es somit ermöglicht den gesuchten Inhalt effizient zu erfassen. Dem Laien sind die Abschnitte 1.1, 2.1 und 2.2 empfohlen, in denen die Bedeutung der Lithiumionenbatterie als Energiespeicher dargelegt und die prinzipielle Funktionsweise erklärt werden. Gleiches gilt für das abschließende Kapitel 6, wo das Potenzial einer Nachnutzung von vorgealterten Batteriespeichern thematisiert wird. Für Personen mit Grundkenntnissen und tiefergreifendem Interesse für den materialwissenschaftlichen Sachverhalt sind in den Abschnitten 2.3 bis 2.5 die Grundbestandteile jenes Batterietyps im Detail erläutert. Experten, deren Augenmerk auf Alterungsvorgängen liegt, finden in den Abschnitten 2.6 und 2.7 einen Querschnitt über den gegenwärtigen Kenntnisstand. Das gesamte Kapitel 3 dient Wissenschaftlern bei der Recherche zu Methoden der Batteriezellenüberwachung, wobei der Fokus im Abschnitt 3.1 auf elektrischen, in Abschnitte 3.2 auf optischen und in den Abschnitten 3.3 und 3.4 auf chemischen Kenngrößen liegt. Für zukünftige Doktoranden und Masteranden im Bereich der optischen Messverfahren zur Batteriezustandscharakterisierung ist im Kapitel 4 der gegenwärtige Stand der Wissenschaft erläutert, welcher mithilfe der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente erreicht werden konnte. Während die Messungen auf Batteriezellen in den Abschnitten 4.1 bis 4.3 dargestellt werden, haben die Abschnitte 4.4 und 4.5 zellinterne Untersuchungen zum Inhalt. Forscher mit dem Spezialgebiet der Polymeroptik finden im Kapitel 5 Aufschluss über den Technologieübertrag aus der glasoptischen Zustandsmessung. Überdies wird im Abschnitt 5.3 die Verbindung zu einer Datenauswertung auf Basis künstlicher Intelligenzen hergestellt, was auch für Informatiker ein interessantes Themenfeld darstellt.

Der Leitfaden dieser Dissertationsschrift ist dahingehend gestaltet, dass ein jeder, der über ausreichend Zeitreserven und ein ausgeprägtes Lesevergnügen verfügt, von der ersten bis zur letzten Seite den Forschungshergang konsistent nachverfolgen kann. Zugleich sind die zuvor thematisch klassifizierten Abschnittskategorien entsprechend der individuellen Fragestellung des Lesers separat ergründbar. Im Kapitel 1 wird hieraufhin zunächst der Kontext des Forschungsgebietes dem zeitgeistigen Trachten zugeordnet und damit einhergehend dessen Signifikanz hervorgehoben, bevor anschließend die Zielstellung der Arbeit abgegrenzt und der detaillierte Aufbau dargestellt werden.

# 1. Einleitung

## 1.1 Motivation, Ausgangssituation und Einordnung der Arbeit

Die Mehrung des Wissensschatzes einer Gesellschaft wird grundsätzlich durch die Neugierde des Einzelnen, die wirtschaftlichen Interessen eines Unternehmertums sowie die Bestrebungen und Rahmenbedingungen einer politischen Lenkung erzielt. Ob eine Zielrichtung weise und mit Bedacht gewählt worden ist, kann zumeist erst im Verlauf einer eingeleiteten Entwicklung glaubhaft eingeschätzt werden. Dies trifft in besonderem Maß in unserem modernen Weltgefüge zu, in welchem die globalen Verzweigungen, teilweise intransparenten Interessenslagen und historischen Zusammenhänge die eigene Vorstellungskraft oftmals übersteigen. Es ist ein transdisziplinäres Denken erforderlich, das nicht nur, wie in den Themenbereichen der vorliegenden Arbeit, technisch-wissenschaftliche Gebiete der Optik und Elektrochemie miteinander verknüpft, sondern auch allgemeingültige Zusammenhänge erkennt. Gänzlich neue Gedankengänge jedoch müssen, so wie auch in der realen Forschungslandschaft, nur vergleichsweise selten konstruiert werden; ein Blick in die Erbschaft der Altvorderen ist eine ebenbürtige und wohl beinahe unerschöpfliche Quelle der erforderlichen Kreativität. Als eine von bestimmten Gegenstandsbereichen losgelöste Wissenschaftsdisziplin dient an erster Stelle die Philosophie, die Liebe zur Weisheit, mit ihrer unvergänglichen Aktualität dem *studium generale* und damit der zuvor geschilderten Aufgabe. Vergangene, schriftführende Hochkulturen, wie das China der frühen Dynastien mit Laotse und Konfuzius, das antike Griechenland mit Platon, Aristoteles und Sokrates oder freilich auch Palästina mit den Schriftsammlungen der Bibel gewähren einen unermesslichen Reichtum. Zu dessen Bewahrung und insbesondere Nutzbarmachung ist es unabdinglich die überwiegend minimalisierende und verbildlichende Ausdrucksweise in eine uns verständliche Form unter Abwendung von möglichen Missinterpretationen zu übertragen. Lesen und verstehen, sehen und erkennen, aufnehmen und analysieren – diese wichtigen, aber nicht selbstverständlichen Abfolgen sind Kernbestandteil einer zur Fortentwicklung beitragenden Abhandlung. Jede wissenschaftliche Arbeit ist nur ein winziges Einzelstück eines sich zusammensetzenden Bildes und ringt in diesem Prozess gewissermaßen nach Daseinsberechtigung. Als Sinnbild für die Rastlosigkeit des Kenntnisstandes steht die naturphilosophische Flusslehre Heraklits mit der formelhaften Zusammenfassung *panta rhei* oder *cuncta fluunt*, alles fließt. Die einhergehenden Überlegungen aus der Antike werden in den Versen eines Gedichts von Goethes sprachlich ausgeschmückt, welche in den folgenden Zeilen zur Darlegung der dieser Dissertationsschrift zu Grunde liegenden mentalen Motivation aufgeführt sind.

---

„Willst du nach den Früchten greifen,  
Eilig nimm dein Teil davon!  
Diese fangen an zu reifen,  
Und die andern keimen schon;  
Gleich mit jedem Regengusse  
Ändert sich dein holdes Tal,  
Ach, und in demselben Flusse  
Schwimmst du nicht zum zweitenmal.“

---

Für die heutige Zeit ist weniger die romantisierende Versinnbildlichung der Natur, sondern vielmehr der faktische Schutz unserer Umwelt ein zentraler und allgegenwärtiger Themenkomplex. Ob und wie

schnell die derzeitige Lebensweise der Weltbevölkerung die Lebensgrundlage für zukünftige Generationen zerstört, ist emotionaler und unersättlicher Diskussionsstoff der Gesellschaften. Da die Entscheidungen eines einzelnen Landes oder gar Kontinentes zwar impulsgebend, aber nicht hinreichend für Veränderungen im globalen Maßstab sind, wäre zur Umsetzung visionärer Bestrebungen stets ein weltweiter Konsens notwendig. Aufgrund mannigfaltiger geopolitischer und kurzfristiger wirtschaftlicher Interessen bleibt auch beim Klimaschutz ein der Sache konträrer Wettstreit der Regionen bestehen. Zwischen der Sicherung des Wohlstandes vor allem durch industrielle Stärke und der Bewahrung beziehungsweise Wiederkehr der Naturvielfalt in regionaler sowie globaler Betrachtungsweise existiert ein fortwährender Interessenausgleich. Fossile Brennstoffe dienen nach wie vor als Hauptenergieträger technischer Prozesse. Auf nationaler Ebene wird der Ausstoß an Kohlenstoffdioxid, als Produkt einer vollständigen Verbrennung, zumeist als Maß für eine Umweltbeeinträchtigung angesehen. Die Emission von anderen Schadprodukten wie Schwefel- oder Stickoxiden wird hingegen zuvörderst als regional bedeutsam klassifiziert, da aufgrund des generellen technologischen Fortschrittes von einer Minimierung der Freisetzung dieser Nebenstoffe ausgegangen wird. Der einfachste Weg zur Kohlenstoffdioxidausstoßesparung wäre die konsequente Stilllegung von betreffenden Industrieanlagen. Da diese bedarfsgerecht anderswo erneut entstehen würden, ist dies jedoch weder im Hinblick auf das nationale Interesse zum Umweltschutz noch zur wirtschaftlichen Prosperität zielführend.

Die Bestrebung einer modernen Industriegesellschaft muss es folglich sein, Umweltschutz und Technologieführerschaft unisono zu verwirklichen. In Deutschland sind die drei dominierenden Industriezweige der Maschinen- und Anlagenbau, die Automobilindustrie und die chemische Industrie. Für alle diese Bereiche steht, unter der Voraussetzung eines gesicherten Rohstoffflusses, der Themenkomplex *Energie* zentral im Fokus. Von 866 Millionen Tonnen nationalem Ausstoß an Kohlenstoffdioxid-Äquivalenten im Jahr 2018 entfielen 299 auf die Energiewirtschaft, 163 auf den Verkehr, 131 auf verarbeitende Gewerbe, 93 auf Privathaushalte und 65 auf Industrieprozesse [1.1]. Das Hauptziel der deutschen Klimaschutzpolitik ist die Reduzierung dieser Emissionen bis zum Jahr 2020 auf 751 (Klimaschutzplan 2020) und bis 2050 auf maximal 250 Millionen Tonnen (Klimaschutzplan 2050) [1.2]. Zur Umsetzung sollen vor allem die beiden erstgenannten, den größten Ausstoß aufweisenden Sektoren, beitragen. Mit den Begriffen *Energiewende* und *Verkehrswende* wird der Übergang zu einem nachhaltigen Umgang mit Ressourcen begrifflich als Sinnbild manifestiert. Danach ist es die Bestrebung, dass der Primärenergiebedarf in Deutschland im Jahr 2050 zu 60% durch erneuerbare Energien gedeckt wird, jene Energien, die während des Umwandlungsprozesses eines bestimmten Energieträgers, zum Beispiel Luftströmung oder Solarstrahlung, in eine nutzbare Energieform, zum Beispiel elektrischer Strom, keine Schademissionen verursachen. Zwei weitreichende Entscheidungen auf diesem Weg sind die Abschaltungen der Kernkraftwerke bis zum Jahr 2022 [1.3] und der Ausstieg aus der Kohleverstromung bis 2038 [1.4]. Obwohl die Kerntechnik im laufenden Betrieb vermeintlich keine umweltrelevanten Stoffe freisetzt, wird sie aufgrund der Entstehung strahlenkontaminierter Abfälle per Definition nicht zu den erneuerbaren Energien gezählt. Braun- und Steinkohle sowie Kernspaltung trugen im Jahr 2018 zu 29% zum Primärenergiehaushalt bei, die erneuerbaren Energien zu 14% [1.5]. Konventionelle Wärmekraftwerke erfüllen nicht nur die Funktion der Stromgestehung, sondern tragen mit ihren rotierenden Massen auch wesentlich zur Frequenzstabilität im Stromnetz bei, indem Erzeugung und Verbrauch quasi verzögerungsfrei angeglichen werden. Das großflächige Abschalten dieses Kraftwerktyps erfordert somit zum einen den äquivalenten Zubau von Anlagen auf Basis erneuerbarer Energien beziehungsweise den Zukauf von entsprechend produziertem Strom und zum anderen Maßnahmen, um die schwer vorhersehbare Fluktuation der Wind- und Sonnenstrahlungsstärke zu kompensieren. Hierbei wiederum werden zwei Strategien verfolgt. Neben dem hochgradigen Ausbau der europaweiten Stromnetzinfrastuktur wird auf die Zwischenspeicherung zur zeitlichen Entkoppelung von Erzeugung

und Verbrauch gesetzt; verschiedene Technologien, wie Schwungmassenspeicher, Luftkavernen, Elektrolyseure oder Pumpspeicherkraftwerke, konkurrieren miteinander, ohne dass eine klare Dominanz erkennbar ist. Die derzeit am stärksten im Fokus stehende Technologie ist die der batterieelektrischen Energiespeicher. Der überproduzierte Strom wird durch eine elektrochemische Reaktion umgewandelt und steht durch das sich aufbauende elektrische Potenzial unmittelbar im Bedarfsmoment zur Verfügung. Besonders Lithiumionenbatterien haben durch einen massiven Forschungsaufwand in den letzten zehn Jahren einen Technologiestand erreicht, der einen Einsatz als stationäre Energiespeicher selbst ohne fundamentale Subventionierung realistisch erscheinen lässt.

Noch stärker als von der Energiewirtschaft wird die Marktreife batterieelektrischer Systeme derzeit von Akteuren des Verkehrssektors forciert. Dieser emissionssignifikante Bereich ist von tiefgreifenden Veränderungen geprägt. Alle großen Automobilhersteller erweitern aktuell ihr Angebot für batteriebetriebene Elektrofahrzeuge und investieren entscheidend in die dafür notwendige Forschung. Hierbei ist derzeit die Lithiumionenbatterie die alleinig dominierende Technologie, da hinsichtlich der Leistungs- und Energiedichte, die beiden neben dem Preis ausschlaggebenden Faktoren für Mobilitätsanwendungen, keine ad hoc verfügbare Alternative unter den gegenwärtigen politischen Rahmenbedingungen existiert. Bis zum Jahr 2030 sollen in Deutschland mindestens 7 Millionen Elektrofahrzeuge zugelassen sein [1.6], derzeit sind es zirka 83.000 [1.7]. Einhergehend zur Schaffung von Kaufanreizen werden den Herstellern, je nach Fahrzeugflotte, feste Durchschnittsausstoßgrenzen für Kohlenstoffdioxid der verkauften Einheiten gesetzt. Der momentane Flottenverbrauch von Fahrzeugen des Volkswagen-Konzerns beträgt 130 g CO<sub>2</sub>/km [1.8], wobei ab 2021 ein Wert von 98 g CO<sub>2</sub>/km festgesetzt ist [1.9]. Um diesen zu erreichen, ist es unausweichlich möglichst viele Zulassungen von Fahrzeugen zu bewirken, die im Betrieb keine lokalen Emissionen verursachen, was vor allem unter dem Hintergrund entscheidend ist, dass besonders große verbrennungsmotorbetriebene Fahrzeuge mit einem vergleichsweise hohen Kraftstoffverbrauch (SUV) attraktive Verkaufsmargen erzielen. Es muss gewissermaßen eine verordnete konzerninterne Quersubventionierung stattfinden, da die tatsächlich auftretenden Entwicklungs- und Fertigungskosten eines Elektrofahrzeugs zum gegenwärtigen Stand nicht vollständig an den gewöhnlichen Kunden weitergegeben werden können. In Tabelle 1.1 sind die in Deutschland jetzig verfügbaren Elektrofahrzeuge aufgelistet. Angeboten wird bereits das gesamte Spektrum vom Kleinstwagen über den Sportwagen bis hin zum Kompaktgeländewagen und Transporter. Die Zentren des konventionellen Automobilbaus Deutschland, Japan, Südkorea, die USA und Frankreich sind offenbar auch die Hauptakteure in der eingeleiteten Verkehrswende. Es bleibt abzuwarten, ob chinesische Fahrzeughersteller ihre Erfolge auf dem heimischen Markt auch international übertragen können. Die erforderliche Expertise zur Realisierung eines praxistauglichen Produktes ist wegen der vergleichsweise simplen Motortechnik relativ niedrig.

**Tabelle 1.1: Gegenwärtig am deutschen Markt verfügbare Elektrofahrzeuge [1.10-1.13]; recherchiert ist jeweils das Modell mit der größten Traktionsbatteriekapazität und der ansonsten geringsten Ausstattungsvariante. Die Angabe der Reichweite mit einer Vollladung ist im Querschnitt der Informationsquellen inkonsistent und daher eher als Orientierung zu verstehen. Im aufgelisteten Basispreis sind staatliche Subventionen bereits eingerechnet.**

Fahrzeug	Hersteller	Produktion	Reichweite	Energie	Basispreis
e-tron 55 quattro	Audi	Deutschland	355–411 km	95,0 kWh	80.900 €
i3S	BMW	Deutschland	270–285 km	42,2 kWh	41.600 €
Mobile Life 60	e.GO	Deutschland	120–145 km	23,5 kWh	19.900 €
EQC	Mercedes	Deutschland	320–390 km	80,0 kWh	71.281 €
Ampera-E	Opel	Deutschland	400–520 km	60,0 kWh	42.990 €
forfour EQ	Smart	Deutschland	137–154 km	17,6 kWh	22.600 €

ID.3	Volkswagen	Deutschland	450-550 km	77,0 kWh	36.000 €
e-Golf	Volkswagen	Deutschland	200–231 km	35,8 kWh	35.900 €
e-up!	Volkswagen	Deutschland	105–160 km	32,3 kWh	22.975 €
C-Zero	Citroën	Frankreich	90–100 km	14,5 kWh	21.800 €
E-Mehari	Citroën	Frankreich	150–195 km	30,0 kWh	25.270 €
i-On	Peugeot	Frankreich	90–100 km	14,5 kWh	21.800 €
Kangoo Z.E.	Renault	Frankreich	116–200 km	33,0 kWh	38.000 €
Twizy	Renault	Frankreich	50–80 km	6,1 kWh	10.550 €
Zoe 50	Renault	Frankreich	316–395 km	52,0 kWh	32.990 €
Kona Elektro	Hyundai	Südkorea	410–449 km	64,0 kWh	39.000 €
Ioniq	Hyundai	Südkorea	210–280 km	38,3 kWh	34.900 €
e-Niro	Kia	Südkorea	410– 455 km	64,0 kWh	38.090 €
e-Soul	Kia	Südkorea	410–452 km	64,0 kWh	37.790 €
e-NV200 Evalia	Nissan	Japan	125–275 km	40,0 kWh	43.433 €
Leaf	Nissan	Japan	350–385 km	62,0 kWh	44.700 €
Model 3	Tesla	USA	425–560 km	75,0 kWh	54.390 €
Model S	Tesla	USA	425–590 km	100,0 kWh	86.800 €
Model X	Tesla	USA	375–490 km	100,0 kWh	91.700 €
I-Pace	Jaguar	Großbritannien	350–470 km	90,0 kWh	79.450 €

Auch in den Bereichen Luftfahrt und Schiffsbau finden vielversprechende Weiterentwicklungen statt, wobei bislang die Überführung in die praktische Anwendung nur bei Kleinflugzeugen oder bei Fähren und Yachten zu beobachten ist. Während im Flugverkehr vor allem die gravimetrische Energiedichte, also das Gewicht je speicherbarer Kilowattstunde entscheidend ist, liegt zu Wasser der Fokus auf der spezifischen Energiedichte, dem Volumen je Kilowattstunde. In beiden Anwendungsfeldern obliegt dem Faktor der Sicherheit eine besondere Bedeutsamkeit, da im Fall einer Fehlfunktion unausweichlich ersthafte Gefahrensituationen eintreten. Die aktuelle Generation an Lithiumionenbatteriezellen besteht aus hochbrennbaren Komponenten, worauf in Kapitel 2 genauer eingegangen wird. Beim Auftreten einer Fehlfunktion, beispielsweise eines Kurzschlusses oder übermäßiger Erwärmung, können aus den Zellen freigesetzte Stoffe explosionsartig reagieren. Vor allem durch die im Normalbetrieb gewünschten hohen Energie- und Leistungsdichte kann ein Havarieverlauf erheblich stimuliert werden. Dabei kommt es nicht nur zu einem Entweichen toxischer Bestandteile beziehungsweise Reaktionsprodukte, sondern zusätzlich auch wegen der enormen Energiefreisetzung mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einem Übergriff der zerstörerischen Reaktion auf benachbarte Zellen, sodass ein kaskadischer Verlauf mit katastrophalen Auswirkungen einsetzen kann. In Folge der bereits aufgetretenen Batteriebrände im Flugbetrieb ist ein kommerzieller Transport von Lithiumionenbatteriezellen bei den meisten Luftfrachtunternehmen derzeit nicht möglich. Auch in Flammen stehende Elektrofahrzeuge, -fahrräder und -straßenroller sind medial präsent, wobei das hauptsächliche Gefahrenpotenzial im abgestellten Zustand in geschlossenen Räumen, vor allem beim Ladevorgang in Tiefgaragen und Kellern, besteht. Während des Fahrbetriebs können sich der Fahrzeugführer sowie die etwaigen Insassen im Fehlerfall aufgrund des verzögerten Reaktionsverlaufs gemeinhin rechtzeitig in Sicherheit bringen, was im Luft- und Schiffsverkehr nicht möglich wäre.

Eine Batterie als Speichereinheit besteht zumeist aus einzelnen Modulen, die wiederum aus individuellen Zellen zusammengesetzt sind. Je nach gewünschtem Spannungsniveau oder benötigter Ladungskapazität können die Untereinheiten in parallelen Strängen oder in Reihe zusammengeschaltet werden. Die Module sind in der Regel mit einem untergeordneten Batteriemanagementsystem (englisch:



Slave Batterie Management System (Slave BMS)) ausgestattet, die gesamte Batterie mit einem übergeordneten Batteriemanagementsystem (englisch: Master Batterie Management System (Master BMS)). Neben einem korrekten Lade- und Entladebetrieb stellt das Batteriemanagementsystem durch das fortwährende Messen der Zustandsgrößen Spannung, Strom und Temperatur im Normalfall eine störungsfreie und verschleißarme Funktionsweise sicher. Fernerhin werden durch Algorithmen permanent der Ladezustand (englisch: State of Charge (SOC)) und der Gesundheitszustand (englisch: State of Health (SOH)) bestimmt. Durch externe Faktoren, wie zum Beispiel mechanische und thermische Einwirkungen oder bestimmte Degradationsvorgänge innerhalb der Zellen, sind trotz der vergleichsweise aufwändigen Überwachung Ausfälle und Folgereaktionen nicht auszuschließen. Gegenwärtige Forschungsaktivitäten setzen entweder auf die Weiterentwicklung des Batterietyps schwerpunktmäßig durch die Substitution gefährlicher, preisintensiver und nachteiliger Komponenten oder auf eine Betriebsoptimierung der verfügbaren Technologie durch konstruktive Verbesserungen, durchdringendes Verständnis der gewünschten und alternden Reaktionsabläufe, umfassendere Sensorik für eine verlässlichere Zustandsbestimmung und neuartige Messwertanalysemethodik, die durch einen Erfahrungsschatz und abrufbare Kombinatorik eine fehleranfälligkeitsgeminderte Berechnung und Bewertung der Betriebsparameter zulässt.

Als Energiespeicher der nächsten Generation werden häufig die Festkörperlithiumionenbatterie, die Lithium-Schwefel- oder die Lithium-Luft-Batterie postuliert. Belastbare Aussagen zur Marktreife existieren jedoch von keiner der genannten Technologien. Großangelegte Forschungsinvestitionen sind entsprechend durchaus mit strategischen Unsicherheiten verbunden. Werden beispielweise Fördermittel maßgeblich in die Entwicklung einer Festkörperbatterie gesetzt, besteht die Chance, dass Technologierückstände gegenüber asiatischen Batteriezellherstellern im etwaig nächsten Produktzyklus aufgeholt werden; andererseits ist es nicht sicher, ob die globale Entwicklung diesen vorhergesehenen Weg bestreitet oder ein anderer Speichertyp dominieren wird. Folglich wird eine Doppelstrategie angesetzt, indem sowohl Projekte für Zukunftstechnologien als auch für den Aufbau von Fertigungsanlagen nach dem derzeitigen Stand der Technik initiiert werden. Allein das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie stellt bis zum Jahr 2022 ein Fördervolumen von 1 Milliarde Euro zur Verfügung, um eine im industriellen Maßstab relevante Batteriezellenfertigung in Deutschland zu bewirken [1.14]. Der Wertschöpfungsanteil der Traktionsbatterie eines Elektrofahrzeugs beträgt in etwa ein Drittel und davon entfallen wiederum noch einmal zwei Drittel auf die einzelnen darin enthaltenen Zellen [1.15]. Für die Automobilindustrie würde eine erhebliche Minderung der Eigenleistung beim Fahrzeugfertigungsprozess eintreten, falls keine hiesige Zellproduktion realisiert werden könnte. In der in Tabelle 1.2 gegebenen Übersicht sind die für Traktionsanwendungen eingesetzten Lithiumionenbatteriezellen zusammengestellt. Im Jahr 2018 betrug der Energieinhalt der für Elektroautos hergestellten Batteriezellen in Summe zirka 58 GWh [1.16]. Die aufgeführten Hersteller erreichen zusammen einen Gesamtmarktanteil von 75–80%. Die uneingeschränkt die Entwicklung und Fertigung dominierenden Länder sind China, Südkorea und Japan, wobei auf dem europäischen Markt vor allem die Hersteller CATL, LG Chem und Samsung SDI große Anteile besitzen. Hiesige Unternehmen wie Leclanché, BMZ und Saft sind vornehmlich auf Produktnischen spezialisiert und weisen vernachlässigbare Marktanteile auf. Grundsätzlich intransparent ist der chinesische Wirtschaftsbereich. Literaturquellenangaben gehen teilweise von völlig verschiedenen Werten aus, weswegen auch hier genannte Zahlen eher der Orientierung dienen. In den nächsten zwei Jahren wird sich die Ausgangslage maßgeblich aufgrund der derzeit stattfindenden massiven Fertigungskapazitätserweiterung neusortieren. Vor allem die Entwicklungen bei den beiden größten Automobilherstellern Toyota und Volkswagen stellen einen großen potenziellen Einflussfaktor dar. Toyota hat bisher im Wesentlichen auf den Einsatz von Nickelmetallhyd-

ridbatterien des mit Panasonic gegründeten Gemeinschaftsunternehmens Primearth EV Energy gesetzt [1.17]. Von diesem sollen in Zukunft auch die Lithiumionentraktionsbatterien gefertigt und bezogen werden [1.18]. In Europa ist politisch eine eigene Batteriezellenherstellung im relevanten Maßstab nachdrücklich gewollt. Industrielle Großinvestitionen werden indessen noch zurückgehalten beziehungsweise zögerlich angegangen. Mit dem von Evonik und Daimler initiierten Gemeinschaftsunternehmen Li-Tec war 2006 der bislang konkreteste Versuch unternommen worden eine europäische Zellproduktionsindustrie zu etablieren, was jedoch spätestens 2015 mit dem Ausverkauf der Fertigungslinie scheiterte. Vielversprechend ist die Kooperation von Volkswagen und dem schwedischen Unternehmen Northvolt, welche ab 2023 in einer konzerninternen Zellherstellung münden soll [1.19]. Ein weiteres Konsortium mit vergleichbarer Absicht formiert sich um die Unternehmen BMW, BASF, Varta und BMZ [1.20].

**Tabelle 1.2: Den Markt für Elektrofahrzeugtraktionsbatterien dominierende Konzerne mit dem jeweiligen Gesamtenergieinhalt der abgesetzten Zellen und dem geographischen Schwerpunkt der Entwicklung und Fertigung [1.21-1.24]; angegeben sind fernerhin die hauptsächlich verwendete Zellgeometrie (zylindrisch, prismatisch oder Pouch), die verfügbare Einzelzellkapazität sowie die verarbeitete Zellchemie (anodenseitig Graphit (C) oder Lithiumtitanat (LTO); kathodenseitig Nickelkobaltmanganoxid (NMC), Nickelkobaltaluminiumoxid (NCA) oder Lithiumeisenphosphat (LFP)). In Kapitel 2 wird im Detail auf die verschiedenen Bauformen und Zellchemievarianten eingegangen.**

Hersteller	Absatz	Stammsitz	Hauptprodukt	Kunden
CATL	12,0 GWh	China	Prismatisch 72 Ah C-NMC	BMW, Daimler, PSA, Volkswagen
BYD	7,2 GWh	China	Prismatisch/Pouch C-NMC/C-LFP	chinesischer Markt
Wanxiang	5,5 GWh	China	Prismatisch/Pouch C-LPF	chinesischer Markt
OptimumNano Energy	5,0 GWh	China	Zylindrisch 5,5 Ah C-LFP	chinesischer Markt
Lishen	0,4 GWh	China	Prismatisch C-NMC	chinesischer Markt
Panasonic	23,0 GWh	Japan	Zylindrisch 4,2 Ah C-NCA	Tesla
AESC	3,6 GWh	Japan	Pouch 56 Ah C-NCA	Renault-Nissan
GS Yuasa	1,4 GWh	Japan	Prismatisch 50 Ah C-NMC	Honda, Mitsubishi,
Toshiba	0,2 GWh	Japan	Prismatisch 23 Ah LTO-MNC	Honda
LG Chem	4,5 GWh	Südkorea	Pouch 64 Ah C-NMC	FCA, Ford, GMC, Renault-Nissan, Hyundai, Volvo
Samsung SDI	2,6 GWh	Südkorea	Prismatisch 120 Ah C-NMC	BMW, Volkswagen
SK Energy	0,2 GWh	Südkorea	Pouch 40 Ah C-NMC	Daimler, Hyundai, Kia
A123 Systems	1,2 GWh	USA / China	Pouch 65 Ah C-NMC/C-LFP	GMC

Je nach Abnahmemenge, Hersteller, Transportweg und Liefervertrag ist hinsichtlich des Preises für eine Kilowattstunde Batteriespeichervermögen von einer signifikanten Spannweite auszugehen. Ermitteltbare Angaben resultieren vor allem auf Umfragen unter Marktteilnehmern. Nichtsdestotrotz zeigt sich ein deutlicher Kostenrückgang in den letzten sechs Jahren. Während 2013 noch durchschnittlich 400 €/kWh veranschlagt werden mussten, reduzierte sich dieser Wert bis 2016 durch Produktionsoptimierung und Skaleneffekte bis auf 225 €/kWh und bis 2019 noch einmal erheblich bis auf 107 €/kWh, wobei kurzfristig sogar bis zu einer Senkung auf 84 €/kWh ausgegangen wird [1.25]. Die Marktdurchdringung der Lithiumionenbatterie wird durch die aufgezeigte Tendenz wesentlich befördert, sodass nunmehr Projektumsetzungen möglich sind beziehungsweise in Kürze möglich sein werden, die vor einiger Zeit noch undenkbar erschienen und als unrealistisch eingeschätzt wurden. Die drastische Preisreduzierung ist auch in einem gewissen Umfang den aufgebauten Produktionsüberkapazitäten geschuldet, in deren Folge ein zum Teil defizitärer Wettbewerb um Marktanteile herbeigeführt wird [1.26; 1.27]. Nur ausreichend breit aufgestellte Konzerne mit finanziellem Spielraum beziehungsweise gebührender staatlicher Unterstützung können davon partizipieren und einer wirtschaftlichen Verdrängung entgehen. Die resultierende Macht der wenigen Teilnehmer im konsolidierten Markt birgt eine konkrete Gefahr vor allem für mittelständige Unternehmen. Zum einen überschreitet die beständig ansteigende Mindestabnahmemenge der Batteriezellen, die auch einer messbaren kalendarischen Alterung unterliegen, den Bedarf sowie die Lagerkapazität beziehungsweise -möglichkeiten vieler Empfänger und zum anderen sind Anwender, die ihr eigenes Produkt konstruktiv für eine bestimmte Lebens- sowie Garantiezeitspanne auslegen müssen nicht in der Lage individuelle Erfordernisse hinsichtlich des Zelldesigns, wie zum Beispiel Ableiterpositionen und Zellabmaße, anzubringen oder umfassende Informationen zur Zellchemie gegenüber dominanten Herstellern einzufordern. Diese werden vielmehr zukünftig bestrebt sein ihre eigne Produktionstiefe auszubauen und nur noch vorgefertigte Module mit dazugehörigem, zugriffsgeschütztem Batteriemanagementsystem zu verkaufen. Folglich werden für einen bestimmten Kundenkreis irgendwann ausschließlich komplette Batterien zu beziehen sein, was die Wertschöpfungskette der hiesigen Industrie entsprechend weiter verkürzen dürfte. Aus diesem Grund ist ein Marktumfeld mit einer Vielzahl an Herstellern mittelfristig unabdingbar, auch wenn vielfach bezweifelt wird, dass ein preistechnisch konkurrenzfähiges Produkt außerhalb der bisherig etablierten Strukturen umsetzbar ist [1.28]. Dessen ungeachtet sind, der vorherigen Argumentation folgend, sowohl aus Sicht der anwendungsorientierten Forschungslandschaft als auch für kleine und mittelständige Unternehmen mit Batterieapplikationen sowie für die Automobilindustrie heterogene Produktionsstätten mit lokaler Verankerung nachdrücklich erstrebenswert. Eine wesentliche Fragestellung, welche die Fortentwicklung der Lithiumionenbatteriezelle und den Energiespeicher der Zukunft allgemein sowie auch die Gruppe der gestaltenden Akteure bestimmen wird, liegt in der Verfügbarkeit und dem Preis herstellungsnotwendiger Rohstoffe. In der derzeitigen Technologiegeneration betrifft dies vor allem das für den Ladungstransport innerhalb der Zelle notwendige Lithium sowie die beiden Übergangsmetalle Kobalt und Nickel, welche zusammen in Form eines kathodenseitigen Mischoxides zur Einlagerung der Lithiumionen Verwendung finden. Ein Großteil der Kritiker dieses Energiespeichertyps argumentiert thematisch über die unsichere Versorgungslage, die zweifelhaften Rohstoffabbauethoden, die krisenanfälligen Lagerstätteengebiete und die Sensibilität gegenüber Preisspekulationen. Tatsächlich ist der Kobaltpreis fundamentalen Schwankungen unterworfen, die eine verlässliche Produktion erschweren. Während 2002 eine Tonne des Übergangsmetalls noch mit 16.000 € gehandelt wurde, erfolgte bis 2008 ein Anstieg bis auf 78.000 €. 2012 betrug der Preis wieder 22.000 € und erhöhte sich anschließend kontinuierlich bis 2017 auf 50.000 € und bis 2018 auf 65.000 € [1.29]. Die Fördermenge wurde unterdessen signifikant von 34.000 Tonnen im Jahr 2000 auf bis zu 126.000 Tonnen in 2016 und 140.000 Tonnen in 2018 gesteigert [1.30]. Mit 55% Anteil

weist der Kongo dabei mit Abstand die größte Aktivität auf, gefolgt von China mit 8%, Canada mit 6% und Sambia sowie Neukaledonien mit 5% [1.31]. Die Förderung von Lithium ist seit dem Jahr 2010 mit 28.000 Tonnen bis 2018 mit 85.000 Tonnen ebenfalls kennzeichnend angestiegen [1.32]. Angetrieben vorrangig durch den Automobilbau wird bis 2025 mit einer Verdrei- bis Verfünffachung dieser Menge gerechnet [1.33; 1.34]. Die beiden Länder Australien mit 51.000 Tonnen und Chile mit 16.000 Tonnen dominieren den Abbau; zudem erreichen China mit 8.000 Tonnen und Argentinien mit 6.000 Tonnen relevante Marktgewichtungen [1.35]. Die vermeintlich größte Lithiumlagerstätte Europas befindet sich im Erzgebirge im sächsisch-tschechischen Grenzgebiet und birgt ein Potenzial von 125.000 Tonnen [1.36]. Als Handelsrohstoff dient aufgrund der Reaktivität nicht das Reinmetall, sondern entweder Lithiumhydroxid oder Lithiumcarbonat. Der Tonnenpreis des letztgenannten stieg seit dem Jahr 2016 von 8.000 € bis Mitte 2018 kontinuierlich bis auf 15.000 €. Obwohl keine mit Kobalt vergleichbaren Schwankungen zu beobachten sind, ist der Preis jedoch entgegen der Erwartungen von Marktstudien seitdem wieder bis auf 12.000 € gesunken [1.37].

Zwei weitere Kritikpunkte an der Lithiumionentechnologie sind der hohe energetische Fertigungsaufwand und die die Zellchemie erfordernde Materialkombination. Bei der Herstellung wird eine Vielzahl an umweltbeeinflussenden oder gar toxischen Substanzen eingesetzt, welche zum gegenwärtigen Stand der Technik unabkömmlich sind, um den hohen Anforderungsvorgaben der Einsatzgebiete betreffs Zyklenfestigkeit, Lebensdauer, Leistungsfähigkeit, Speicherkapazität, Temperaturfenster und Sicherheit sowie den engen Zellspezifikationsgrenzen im Hinblick auf die Materialkorrosionsbeständigkeit gegenüber den vorherrschenden elektrischen Potenzialen, der Prozesskinetik und der hochreaktiven chemischen Zusammensetzung gerecht zu werden. Diese Aspekte kommen auch bei der Fragestellung der Wiederverwertbarkeit zur Geltung. Das im Elektrolyt gelöste und in den Aktivmaterialien der Anode und Kathode eingelagerte Lithium kann derzeit nur unzureichend bei einem etwaigen Recyclingschritt, unter Berücksichtigung des erforderlichen Energie- und Prozessaufwandes, rückgewonnen werden. Der Fokus liegt zuvörderst auf dem Ableitermaterial der Anode Kupfer sowie auf den Kathodenbestandteilen Kobalt und Nickel. Jedoch ist auch deren in einer Festkörperreaktion zu einem Mischoxid geformte Verbund nur mit sehr großem Aufwand wieder voneinander trennbar. Die Zielstellung der Recyclingindustrie liegt dennoch in einer Rückgewinnungsquote der genannten Materialien von ambitionierten 90% [1.38]. In einem pulvermetallurgischen Prozess sollen die zunächst demontierten und vollständig entladenen Zellen geschreddert werden. Der unter Stickstoffatmosphäre ausgasende Elektrolyt könnte nach einer Kondensation aufgefangen und in eine weitere Anwendung überführt werden. Durch unterschiedliche Schmelzpunkte und Dichten sowie magnetische und elektrische Eigenschaften ist es denkbar in verschiedenen flüssigen Metallphasen Kobalt, Nickel und Kupfer voneinander zu trennen. Mittels hydrometallurgischer Verfahren könnte zukünftig aus der verbleibenden Schlacke eine Sortierung der Rückstände aus Lithium, Aluminium und Eisen erfolgen. Technologisch sind quasi alle Hürden überwindbar, die Recyclingwirtschaft strauchelt jedoch zumeist an einem fehlenden Grad an Automatisierung, der hauptsächlich in der zu bewältigenden Produktvielfalt begründet liegt. Trotz der erläuterten Herstellerkonsolidierung im Fertigungslevel Zelle sind am Markt im Produktlevel Batterie unzählige Ausführungsvarianten von Energiespeichern präsent. Deren Zerlegung und elektrische Deaktivierung erfordert unausweichlich ein hohes Maß an individuellen Arbeitsschritten, deren Kostenfaktor mit dem potenziellen Rohstoffverkaufspreis gegengerechnet werden muss, oftmals mit dem Resultat der Unwirtschaftlichkeit.

Die Automobilindustrie stellt von allen relevanten Volumenanwendern die extremsten Leistungsanforderungen an die Lithiumionenbatterie, da gleichzeitig eine hohe Kapazität für attraktive Fahrreichweiten und eine hohe Umladeratefähigkeit für hohe Fahrzeugbeschleunigungen sowie zeitsparende Schnellladungen eingefordert werden. Auf engstem Raum bei geringster Masse muss eine maximale

Leistungsbereitschaft erreicht werden. Dementgegen sind die beispielsweise für stationäre Energiespeicherung abverlangten Eigenschaften deutlich abgemildert; weder die gravimetrische noch die spezifische Energiedichte sind hierbei kritische Faktoren. Werden größere Speicherkapazitäten oder Leistungsklassen benötigt, können einfach weitere Batterieeinheiten dazugeschaltet werden, da hinsichtlich des Volumens und Gewichts in den meisten Fällen wenig Beschränkungen bestehen. Die einzig interessante Charakteristik bei dieser Art der Anwendung ist der Speicherpreis je Kilowattstunde. Bei einer Alterung der Batteriezellen tritt nicht nur eine Kapazitätsabnahme auf, sondern es kommt auch zu einer Verlangsamung der Diffusionsprozesse innerhalb der Zelle, sodass einhergehend die Leistungsfähigkeit abnimmt. Für Elektrofahrzeuge gilt die Daumenregel, dass ab einer verbleibenden Restkapazität von 80% gegenüber dem Neuzustand das Lebensdauerende für diesen spezifischen Einsatz erreicht ist. Unter den Gesichtspunkten der aufgezeigten Problematik der Energie- und Rohstoffbilanz sowie der unterschiedlichen Anforderungsklassen in den verschiedenen Verwendungszwecken wäre ein Ausreizen der höchstmöglichen Nutzungsdauer wünschenswert. Derzeit wird folgerichtig eine Vielzahl an heterogenen Forschungsprojekten zum Themenbereich *Zweitelebensdauerbatterien* initiiert. Die Grundidee dabei ist Batterien des ersten Lebenszyklus, die nach den strengen Vorgaben der automobilen Anwendung außerdienstgestellt wurden, in eine zweite, weniger intensive Stromspeicheranwendung zu überführen. Hierfür ist ein Rekonditionierungsprozess notwendig, in welchem zunächst Parameter wie Restkapazität, Zellinnenwiderstand und Diversität im Zellverbund ermittelt werden. Anschließend erfolgt die Bestimmung des wirtschaftlichen Restwertes und ein etwaiger Austausch stärker gealterter Bestandteile. Zum Schluss wird der Zweitelebensdauerspeicher neu aufgebaut und getestet. Trotz des zusätzlichen Aufwandes muss dabei erreicht werden die rekonditionierte Batterie zu einem deutlich günstigeren Preis gegenüber der Neuware anzubieten und darüber hinaus einen Sicherheitsstandard zu gewährleisten, der mit Speichern im ersten Lebenszyklus vergleichbar ist.

Der langfristige Erfolg einer bestimmten Speichertechnologie wird sich nur unter der Voraussetzung einstellen, wenn sowohl eine wirtschaftliche Betriebsweise ohne Zusatzsubventionen erreichbar ist als auch ein tatsächlicher Beitrag zum Umweltschutz geleistet wird. Letzteres stützt sich nicht nur auf den geschilderten Herstellungs- und Rohstoffwiedergewinnungsprozess, sondern ist essenziell auch von den Rahmenbedingungen der gesamten Energiewirtschaft abhängig. Beispielsweise ist ein Inverkehrbringen batterieelektrischer Fahrzeuge nur unter der Maßgabe klimatisch sinnvoll, dass die jeweilige Stromgestehung umweltfreundlicher erfolgt als dies durch das direkte Verbrennen von Gas oder raffiniertem Mineralöl geschieht. Die Bilanzgrenzen dürfen dabei nicht nur das existente oder imaginäre Fahrzeugauspuffende umschließen, sondern müssen vielmehr die Errichtung und die Entsorgung der Kraftwerksanlagen mitberücksichtigen, um eine tatsächlich vergleichbare Aussage über den Beitrag einer neueingeführten Technologie treffen zu können. Neben der Lithiumionenbatterie existiert mit der wasserstoffbetriebenen Brennstoffzelle ein weiterer Lösungsansatz zu einer erfolgreichen Herbeiführung der angestrebten Energie- und Verkehrswende. Ein Vorsprung im Stand der Technik gegenüber jetztig dominierenden Zellherstellern ist demnach einerseits durch ein Überspringen einer Zellgeneration und andererseits in einem konsequenten Wandel der Energieträgerstrategie denkbar. Die Hauptherausforderung liegt in der Speicherung des flüchtigen Wasserstoffs und im Aufbau einer Versorgungsinfrastruktur. Außerdem zeigen Brennstoffzellen beim häufigen Kaltstart hohe Alterungserscheinungen, sodass ein Vorheizvorgang notwendig ist [1.39]. Zwar kann in das bestehende nationale Gasnetz ein bestimmter Anteil an Wasserstoff eingespeist werden, jedoch wird das Wasserstoffgas vorrangig für die Automobilindustrie in reiner Form unter hohem Druck benötigt. Es gibt zwei wesentliche Verfahren zur Gewinnung, zum einen die Wasserstoffreformation, bei der aus Kohlenwasserstoffen die H-Anteile entzogen werden, was jedoch wiederum das Zurückgreifen auf fossile Ener-

gieträger erfordert und zum anderen die Elektrolyse. Da diese aber einen extrem niedrigen energetischen Wirkungsgrad aufweist, liegt die Vision darin durch den Kraftwerkszubau auf Basis erneuerbarer Energien zu jedem Zeitpunkt mindestens den Gesamtstrombedarf decken zu können und den anfallenden Überschussstrom etwa für die elektrische Spaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zu verwenden, wonach auch bei einer niedrigen Prozesseffizienz ein wirtschaftlicher Betrieb ermöglicht würde (Stichwort: Power-to-Gas). In Japan wird beispielsweise die von der Havarie des Kernkraftwerks Fukushima Daiichi stark betroffene gleichnamige Präfektur zu einer Modellregion für eine Wasserstoffwirtschaft entwickelt [1.40]. Vor allem Toyota, Honda und Hyundai sind im Bereich des Wasserstoffautos führend und haben mit den Modellen Mirai [1.41], FCX Clarity [1.42] und Nexo [1.43] bereits serientaugliche Produkte auf den Markt gebracht. Unter den deutschen Herstellern verfolgt insbesondere Daimler die Wasserstoffstrategie am intensivsten und hat kürzlich mit dem Model GLC F-Cell ein „Quasi-Serienfahrzeug“ vorgestellt, welches zumindest in sehr limitierter Stückzahl von einem bestimmten Kundenkreis gemietet werden kann [1.44]. Unter reiner Betrachtung der gravimetrischen Energiedichten ist der Brennstoffzellenbetrieb deutlich im Vorteil. Für eine Fahrt von 500 Km benötigt ein batterieelektrisches Fahrzeug ungefähr 95 KWh, was einem Gesamtbatteriegewicht unter Verwendung der gegenwärtigen Lithiumionenbatteriezellgeneration von 2.300 kg entspricht. Ein Wasserstofffahrzeug verbraucht für die gleiche Strecke 5 kg Traktionsgas, zu dessen Speicherung ein Tankbehälter mit einem Leergewicht von etwa 125–150 kg erforderlich ist. Dementgegen ist die spezifische Energiedichte von Wasserstoff äußerst niedrig, sodass das Gas für zufriedenstellende Reichweiten mit einem überaus hohen Überdruck im Tank komprimiert werden muss; derzeit werden die Speicher zumeist bei 700 bar betrieben, wobei ein spezifisches Volumen von 25 L/kg erreicht wird [1.45]. In einem Kleinwagen ist es konstruktiv schwierig, ein derartiges Tankvolumen zu integrieren, weswegen sich das Anwendungspotenzial von Wasserstoff vorwiegend im Betrieb großer und schwerer Straßen-, Schienen-, Luft- und Wasserfahrzeuge oder im stationären Einsatz entfaltet. Bei der direkten Verbrennung mit Luftsauerstoff im Nichtbrennstoffzellenbetrieb muss aufgrund der hohen Prozesstemperaturen jedoch noch stärker als beim Dieselmotor die Emission von Stickoxiden berücksichtigt werden. Seitens der Forschungsförderung wird in Deutschland beispielsweise über das Regierungsprogramm „Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie“ wieder verstärkt die Markteinführung von Wasserstofftechnologien forciert [1.46]. Es bleibt daher abzuwarten, wie sich der Technologiewettstreit zwischen Wasserstoff- und Batteriewirtschaft gestaltet oder ob beide Innovationswege in Synergie ihren Beitrag zur gesellschaftlichen Prosperität und zu den Klimaforderungen leisten werden.

Losgelöst von jedweden Entwicklungen, welche die Lithiumionenbatterie oder die Brennstoffzelle in den nächsten Jahren erfahren werden, existieren verschiedene Forschungsthemenkomplexe, die nicht die Anhebung des jeweiligen Technologielevels selbst adressieren, aber dennoch von größter Relevanz für eine erfolgreiche Produktrealisierung und den anschließenden Markteintritt sind. Besonders der Gebrauch von Lithiumionenbatteriezellen in den engen typencharakteristischen Spezifikationsgrenzen erfordert eine optimierte Betriebsführung zur weitreichenden Ausnutzung des Leistungsfähigkeitspotenzials bei geringster Degradation und ein durchdringendes Produktverständnis zur Findung der angepassten Funktionsparameter während der Ladung und Entladung. Dies muss mit einem verlässlichen Sicherheitsverhalten für einen weitestgehend bedenkenlosen Einsatz auch im Bereich kritischer Infrastrukturen einhergehen. Für all diese Herausforderungen ist die Einbindung einer umfassenden Sensorik unabdingbar, die das Batteriemanagementsystem über die genauen Eigenschaften des Energiespeichers unterrichten. Je mehr Informationen über die einzelnen Zustandsparameter bereitstehen, desto präziser kann eine fundierte Einschätzung über die gegenwärtige Leistungsbereitschaft getroffen werden. Einen großen Anteil daran hat die moderne Datenauswertung, mit der immer größere Informationsströme verarbeitet werden können. Als übergeordnete Bezeichnung für die Verzahnung von

Industrieprozessen mit der Informations- und Kommunikationstechnik wird, auch aus dem Beweggrund der Vermarktung, oftmals der Begriff *Industrie 4.0* verwendet. Ein wesentlicher Teil der Überlegung zur selbstorganisierenden Produktion fußt auf dem Einsatz intelligenter Digitalsysteme, die dank hoher Prozessorleistungen und Datenspeicherkapazitäten in der Lage sind, durch einen gezielten Anlernvorgang und das Ansammeln von Erfahrungswerten aus dem praktischen Betrieb, einen immensen künstlichen Wissensschatz aufzubauen, welcher zum einem der authentischen Zustandserfassung dient und zum anderen in betreffenden Situationen ein selbstständig angepasstes und autonomes Handeln der Produktions- oder Überwachungseinheit erlaubt. Die technische Nachbildung entsprechender Strukturen wird als *Neuronales Netz* (englisch: *Neuronal Network*), die künstlich bewerkstelligte Wissensgenerierung als *Maschinelles Lernen* (englisch: *Machine Learning*) und die Optimierungsmethoden zur Annäherung an die Realität als *Mehrschichtiges Lernen* (englisch: *Deep Learning*) bezeichnet. Die bedingt durch die Betriebsweise anfallenden riesigen Datenmengen, die durch den Begriff *Massendaten* (englisch: *Big Data*) dargestellt sind, müssen mithilfe der systematischen Anwendung statischer Auswertungsmethoden zur Gewinnung einer Erkenntnis aus den vorhandenen Datensätzen analysiert werden, was als *Statische Datenanalyse* (englisch: *Data Mining*) beschrieben wird. Die für alle Teilschritte notwendige computergestützte Automatisierung zur angestrebten Nachbildung menschlicher Entscheidungsstrukturen verkörpert sich im Terminus *Künstliche Intelligenz* (englisch: *Artificial Intelligence*).

Im Einsatzgebiet der Energiespeicher liegt das Potenzial beispielsweise in einer Stabilisierung von Herstellungsprozessparametern, wie der Dickenkontrolle von Beschichtungsprozessen oder dem Einhalten von Reaktionskammerbedingungen. Der größte Entwicklungsspielraum wird in der sensorischen Zustandserfassung und der daraus ermittelbaren Leistungsfähigkeitsabschätzung sowie ableitbaren Prognose zu bevorstehenden Reaktionen beziehungsweise Ausfällen mit einer entsprechenden Anpassung der Betriebsparameter gesehen. Gemäß den bisherigen Ausführungen wird deutlich, dass ein alleiniges Messen der Zustandsgrößen Spannung, Strom und Ableitertemperatur nicht zu einer ganzheitlichen Bewertung einer Lithiumionenbatterie zelle ausreicht. Zusätzlich beruhen die derzeit in der Praxisanwendung eingesetzten Sensoren ausschließlich auf elektrischen Messprinzipien, sodass im Störfall eine Beeinträchtigung der Signale in ihrer Gesamtheit zu erwarten wäre. Folglich ist die Zusammenführung von mindestens zwei unterschiedlichen physikalischen Messverfahren zur Datengenerierung zielführend. In besonderer Weise eignen sich hierfür optische Sensoren, mit denen zumeist ein emittiertes mit dem detektierten Signal verglichen und somit auf Zustandsänderungen rückgeschlossen werden kann. Lichtwellen sind vergleichsweise quereinflussresistent und können zum Messen von Temperaturen, Distanzen, Volumen- oder Längenänderungen und sogar chemischen Zusammensetzungen funktionalisiert werden [1.47]. Die Integration optischer Sensoren sowie deren Signalauswertung in bestehende Analysealgorithmen ist Gegenstand zukünftiger Forschungsvorhaben und wird thematisch beispielsweise im Energieforschungsprogramm der Bundesregierung adressiert [1.48].

Die gemeinsamen Forschungsaktivitäten des Fraunhofer Heinrich-Hertz-Institutes mit der Abteilung Faseroptische Sensorsysteme und des Forschungszentrums Energiespeichertechnologien Goslar setzen jeweils unter optischen und elektrischen Gesichtspunkten genau an diesem Punkt an. Während im letztgenannten vor allem Lade- und Entladestrategien sowie Charakterisierungsmethoden auf Basis des Batteriezellinnenwiderstandes entwickelt werden, liegt der Fokus bei ersterem auf der Erforschung und der den Markterfordernissen gerecht werdenden Realisierung photonischer Sensorelemente zur Temperatur- und Dehnungsfeldmessung sowie Brechungsindexbestimmung, deren Auswertung und der anschließenden Datenaufbereitung. Mit der Adaption dieser sensorischen Systeme auf Stromspeicheranwendungen mit Lithiumionenbatterien soll das Sicherheitsverhalten, die Leistungsfähigkeitspotenzialentfaltung, die Fortentwicklungsmöglichkeit und die Einsatznachhaltigkeit dieser

Technologie jeweils auf eine höhere Ebene gebracht werden und damit einhergehend eine bescheidene, aber dennoch sinnhaltige Mitwirkung bei der Umsetzung industriepolitischer und gesellschaftlicher Ambitionen zum Umweltschutz und zur wirtschaftlichen Zukunftsfähigkeit und verallgemeinernd, zum gemeinschaftlichen Wohlergehen geleistet werden.

## 1.2 Problemstellung und Zielsetzung

Spätestens seit der mit der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts einsetzenden industriellen Revolution zehrt die Menschheit massiv an den Ressourcen der Erde. Das große Leitbild einer umweltneutralen Weltwirtschaft bei gleichzeitigem Wohlstand droht sich als Illusion zu offenbaren. Fossile Energieträger dienen als Treibstoff beinahe aller technischen Abläufe. Bei der vollständigen und sauberen Verbrennung von Holz, Kohle, Gas und Mineralöl entsteht Kohlenstoffdioxid, welches an die Atmosphäre abgegeben wird. Während sich Preis und Nachfrage beim Bezug von Rohstoffen weitestgehend selbstregulieren, ist die Emission des von Fremdstoffen gereinigten Verbrennungsgases vorwiegend unreguliert. Die gesellschaftliche Bestrebung ist es, nur so viel Kohlenstoffdioxid freizusetzen wie anderswo gespeichert oder eingelagert wird. Der Energiebedarf zur Generierung von elektrischem Strom und der des Verkehrswesens sollen maßgeblich durch die Nutzung erneuerbarer Energieträger gedeckt werden. Da diese stark fluktuieren und somit nur unzureichend bedarfsgerecht verfügbar sind, ist eine Zwischenspeicherung notwendig. Technologisch aussichtsreich ist zum einen die Herstellung von Wasserstoff aus Strom in Phasen eines Angebotsüberschusses und zum anderen die elektrochemische Speicherung in Lithiumionenbatteriezellen. Letztere weisen eine sehr gute Leistungs- und Energiedichte sowie Zyklenfestigkeit auf, müssen jedoch in äußerst strengen Spezifikationsgrenzen zur Vermeidung hochgradiger Degradation beziehungsweise potenzieller Havarien betrieben werden und besitzen aufgrund der komplexen Zellchemie im Hinblick auf die Herstellung und Wiederverwertbarkeit noch keine Produktnachhaltigkeit. Neben einer Weiterentwicklung des Batteriezelltechnologiestandes und der Verbesserung der Herstellungsparameter sind die Optimierung der Betriebsführung und Erhöhung des Sicherheitsstandards sowie ein Ausreizen der möglichen Produktlebensdauer von zentraler Bedeutung für die wirtschaftliche und auch ökologische Marktetablierung der Lithiumionenbatterie. Der Schlüssel liegt in der exakten Kenntnis des Lade-, Gesundheits- und Sicherheitszustandes aller im Schaltungsverbund eingesetzten Zellen. Dank der Möglichkeiten der modernen Datenverarbeitung können beispielsweise unter Anwendung künstlicher Intelligenz sowohl Zustandsberechnungen als auch -prognosen unvergleichbar belastbarer getroffen werden als dies mit statischen Analyseverfahren möglich ist. Die dafür funktionalisierten Algorithmen benötigen große Datenmengen, um bei den erforderlichen Charakterisierungsaufgaben realitätsabbildende Ergebnisse erzielen zu können. Für diesen Zweck ist eine umfassende sensorische Ausstattung der zu untersuchenden Objekte unabdingbar. Im marktrelevanten Einsatzgebiet der Lithiumionenbatteriezelle werden bisher mithilfe elektrischer Messfühler lediglich die Zustandsgrößen Spannung, Strom und Ableitertemperatur bestimmt, aus denen hergeleitet eine Berechnung des Lade- und Gesundheitszustandes erfolgt. Beim Auftreten verschiedener Degradationsverläufe, externer Fremdeinwirkungen oder -störungen, übermäßiger Leistungsabforderungen und vor allem im Fall eines kombinierten Vorkommens unterschiedlicher Belastungsprofile steht durch die genannten Messwerte keine ausreichende Informationsdichte zur Verfügung, um die stattfindenden beziehungsweise bevorstehenden Zustandsänderung mit Bestimmtheit erfassen oder voraussagen zu können. Eine weitere Beschränkung besteht bei der Rückschlussfähigkeit aus aktuellen Betriebseigenschaften auf in der Vergangenheit eingetretene Ereignisse, die sich auf die



Funktionstüchtigkeit des Batteriespeichers ausgewirkt haben oder noch bis zum Zeitpunkt der Betrachtung irreversibel auftreten. Diese Qualifikation ist insbesondere dafür notwendig vorgealterte Batterien einem zweiten, weniger anfordernden Lebenszyklus zur nachhaltigeren Ausnutzung des Wertstoffkreislaufes zuzuführen. Auch dabei ist eine bloße Berücksichtigung der Sensorwerte Spannung, Strom und Ableitertemperatur zur Bewerkstelligung einer validen Charakterisierung und Klassifizierung nicht geeignet.

Zur Lösung der geschilderten Herausforderungen sollen in zukünftigen Forschungsprojekten und Entwicklungsvorhaben Batteriespeicher mit einer umfassenden Sensorik ausgestattet werden, mit deren Signalgebung ein Anlernen von Algorithmen durch spezifisch angepasste Experimente bewerkstelligt wird. Unter Anwendung der intelligenten Auswertemethodik kann davon ausgehend eine den Zelleigenschaften entsprechend kontinuierlich individualisierte Betriebsführung realisiert und fernerhin bereits eingetretene Alterungsprozesse identifiziert sowie künftiges Leistungsvermögen vorhergesagt werden. Neben neuartigen Messanalyseverfahren auf Basis elektrischer Untersuchungsprinzipien, wie der Spannungssprungantwortdetektion, Impedanzspektroskopie und inkrementeller Kapazitätsbestimmung stehen optische Messmittel im Fokus, da sich diese vor allem bei der vielzähligen Signalerfassung im Zellverbund durch eine hohe Integrierbarkeit und Störgrößenunempfindlichkeit auszeichnen. Insbesondere im Bereich der Lithiumionenbatteriezellenüberwachung ist das derzeit erreichbare Technologielevel im Hinblick auf den Fertigungs- und Applizieraufwand sowie die Systemlanglebigkeit bislang für die Anwendungen im realen Energiespeicherbetrieb noch nicht zufriedenstellend. Die vorliegende Arbeit dient dem übergeordneten Vorhaben, die Batteriesensorik dahingehend weiterzuentwickeln, mit einer optimierten Sensorpositionierung und synergetischen Messprinzipienzusammenführung eine jeweilig für die verschiedenen Einsatzgebiete umfassende Zustandsanalyse bei kleinstmöglichem Messmittelaufwand zu realisieren. Dafür sollen zunächst messmitteltechnisch relevante Vorgänge während der Änderungen des Lade-, Gesundheits- und Sicherheitszustandes identifiziert und etwaige Untersuchungsmöglichkeiten mithilfe optischer Sensorelemente evaluiert werden. Ferner ist es die Aufgabe der vorliegenden Arbeit anhand konkreter Experimente zur Zellvolumenausdehnung und Oberflächentemperaturfeldverteilung von Pouch-Batteriezellen mit einem flexiblen Hüllmaterial die Eignung der entsprechenden Messwerte für eine spätere Einbindung in den Datenzufluss des Batteriemanagementsystems zu validieren. Der inhaltliche Schwerpunkt soll dabei auf die Bragg-Gittersensorik, aufgrund des vergleichsweise hohen Stands der Kenntnis und der etablierten Herstellungsverfahren, gelegt werden. Außerdem ist die Überführung der optischen Sensoren in tatsächliche Energiespeichereinsatzszenarien vorgesehen, um mit einer vom Laborumfeld abweichenden Umgebung zusätzlich hervortretende Problematiken zu erkennen und zudem die gegenwärtige Stabilität der Apparaturen in der Anwendung zu untersuchen. Das Ziel der Arbeit ist es somit einen Grundstock für die Zustandsbestimmung von Lithiumionenbatteriezellen auf Basis optischer Messmethoden zu legen, der das inhaltliche Verständnis zu den Prozessen in einer Zelle sowie die davon abgeleiteten Sensorkonzeptionierungen umschließt und auf welchen konkrete Entwicklungsstrategien für praxistaugliche Messgeräte gestützt werden können, indem die geleistete experimentelle Vorarbeit analytisch eingebunden wird.

### 1.3 Aufbau der Arbeit

Da im Rahmen dieser Dissertationsschrift aus Sicht der zugehörigen Forschungsabteilung grundsätzlich, aber ebenso bei verschiedenen Themenfeldern im Allgemeinen wissenschaftliches Neuland betreten wird, mit welchem sich zukünftig vielgestaltige Forschungs- und Entwicklungsprojekte intensiv

auseinandersetzen werden, erfolgt eingangs eine vergleichsweise umfängliche Einordnung des adressierten Inhaltes in die gegenwärtige Wissenschaftsinteressenlage. Vom Stand der Technologie ausgehend werden auftretende Herausforderungen vorgestellt, aus denen die Zielstellung dieser Arbeit abgeleitet wird.

Die Lithiumionenbatterie ist der Kerngegenstand aller hier durchgeführten Untersuchungen, weswegen in Kapitel 2 auf den Aufbau und die Funktionsweise dieses Energiespeichertyps umfassender eingegangen wird. Zunächst erfolgt dabei eine Beschreibung der Hauptkomponenten Anode, Kathode und Elektrolyt mit der Absicht den Fokus auf das material- und systemstrukturbedingte Vermögen einer Vermessung der Volumen- beziehungsweise Schichtdickenänderung in Abhängigkeit des Lade-, Gesundheits- und Sicherheitszustandes zu legen. Diese Parameter stehen im Mittelpunkt der daran anschließenden Abhandlung, wobei besonders auf die unterschiedlichen Alterungsvorgänge sowie deren Ursachen und Auswirkungen eingegangen wird. Letztlich erfolgt eine Zusammenfassung derzeitiger Entwicklungsbestrebungen innerhalb der Batteriebranche und eine ergänzende Einschätzung zum jeweiligen Forschungsstand.

Im Kapitel 3 werden wesentliche Verfahren zur Batteriezellzustandsbestimmung in den einzelnen Kategorien physikalischer Messprinzipien vorgestellt. Das Hauptaugenmerk wird dabei vor allem auf die in den Experimenten eingesetzten Methoden und zuvörderst auf die photonische Bragg-Sensorik, einschließlich der Herstellung der Sensorelemente, Aufbau der Messsysteme sowie Auswertung der Signale, gerichtet. Fernerhin werden elektrische Verfahren erläutert, mittels derer in der Zukunft synergetisch mit den optischen die kritischen Zustandsparameter Spannung, Strom, Temperatur und Volumen beziehungsweise Druck analysiert werden sollen. Resümierend erfolgt im finalen Abschnitt eine Abhandlung zum Gefahrenpotenzial von Lithiumionenbatteriezellen anhand gezielter Havarie-Versuche, wobei in besondere Weise auf die Analytik des Schadgasgemisches eingegangen wird.

Das Kapitel 4 bildet den Hauptteil der vorliegenden Arbeit. Im ersten Abschnitt wird die Dehnungsfeld- und Temperaturfeldmessung mithilfe von Faser-Bragg-Gittern auf dem Hüllenmaterial von Pouch-Zellen vorgestellt. Hieran anknüpfend werden die Messergebnisse aus den Experimenten im modularen Zellverbund gezeigt, wo die Vorteile der Faseroptik im Hinblick auf die Miniaturisierung und Integrierbarkeit besonders zur Geltung kommen. Aufgrund der bereits erreichten Alterungsresistenz aktuell kommerziell verfügbarer Lithiumionenbatteriezellen ist durch die Zyklisierungen nur ein Ausschnitt der erreichbaren Lebensdauerspanne dokumentiert. Da die deutlichsten Messwerte ohne Verfälschungen und Zeitverzögerungen nur am Ort der Reaktion detektiert werden können, wird im darauffolgenden Abschnitt, unter dem Hintergrund einer zusätzlichen Generierung von Sensorsignalen für das zukünftige Anlernen von Zustandsanalysealgorithmen, vergleichsweise umfangreich auf die zellinterne Dehnungsmessung direkt im Anodenaktivmaterial eingegangen. Neben der Integration von Bragg-Gittern in kohlenstoffbeschichtete Glasfasern wird der Einbau in die Zellen geschildert und die anschließende Zyklisierung sowie Zerstörungstestung demonstriert. Außerdem werden die erstmaligen Untersuchungen des Elektrolytbrechungsindex mittels eigens dafür entwickelter selbstkompensierender Außenrand-Bragg-Gitter präsentiert. Hierbei werden auch die Prozessierung der Sensorelemente und das Zyklisierverhalten dargelegt.

Batteriezellen im Pouch-Format bestehen aus einem Hüllenmaterial, welches sowohl innen- als auch außenseitig mit einer Kunststoffschicht versehen ist. Im Kapitel 5 wird ausgeführt, mit welchen Verfahren die zumeist quarzglasbasierten optischen Sensorikkomponenten auf polymere Sensorstrukturen technologisch übertragen werden. Der Herstellung von Polymer-Bragg-Gittern sowie Polymer-Interrogatoren und deren Charakterisierung bei verschiedenen Umwelteinflüssen werden an dieser Stelle besondere Aufmerksamkeit verschafft, da nun durch den erreichten Sprung im Stand der Technik die Voraussetzungen zur Zusammenführung beider Elemente zu einem polymeren Sensorsystem

und darüber hinaus zur Integration in die Hüllenmaterialkunststoffschichten geebnet sind. Angesichts der Sensitivität gegenüber Quereinflüssen wird in diesem Zusammenhang die Befähigung Neuronaler Netzwerke für die Auswertung von Polymer-Bragg-Gittern dokumentiert.

Im finalen Kapitel 6 wird sich mit Übertagbarkeit der optischen Sensortechnologie in die praktische Anwendung anhand des konkreten Beispiels der Zweitelebensdauerbatterie auseinandergesetzt. Die vorliegende Arbeit schließt mit einem Ausblick, wie die generierten Erkenntnisse für weitere Forschungen fruchtbringend eingesetzt werden können; dabei wird auch die Einbindung der photonischen Messsignale in ein vollständig auf optischen Messwerten basierendes Batteriemanagementsystem diskutiert.

## 2. Lithiumionenbatteriezellen

Die Lithiumionenbatterie, beziehungsweise aufgrund der gegebenen Wiederaufladbarkeit strenggenommen die Lithiumionensekundärbatterie, ist ein elektrochemischer Energiespeicher, dessen Funktionsprinzip auf der Interkalation von Lithiumionen in elektrisch voneinander getrennte Wirtsaktivmaterialien beruht und der sich durch eine gegenüber anderen Batterietypen vergleichsweise hohe Energiedichte auszeichnet. In diesem Kapitel werden die Grundlagen in Bezug auf den Aufbau und die batteriezellinternen Reaktionsabläufe beleuchtet und zudem Schwerpunkte auf alterungs- und ladezustandsabhängige Volumenänderungen einzelner Komponenten gelegt. Die Struktur der einzelnen Abschnitte ist der eines Sachbuches nachgeeffert, damit die gewünschten Inhalte zielgerichtet identifiziert und effizient erfasst werden können. Das präzise Wissen vom Funktionsprinzip ist Voraussetzung für die spätere messtechnische Zustandserfassung. Im Folgenden werden einleitend wichtige Kernthemen zum Grundverständnis der elektrochemischen Speicherung von elektrischem Strom erläutert.

### 2.1 Elektrochemische Stromspeicherung in Batterien

Generell wird zwischen Primär-, Sekund- und Tertiärzellen unterschieden. Bei ersterer handelt es sich um nichtwiederaufladbare Zellen, bei denen sich über den Betriebszeitraum das Aktivmaterial kontinuierlich verbraucht. Dieser Typ wird als Batterie bezeichnet. Unmittelbar nach dem Zusammenbau weisen diese einen SOC von 100% auf, der sich irreversibel verringert. SOC und SOH sind hierbei einhergehend. Sekundärzellen sind hingegen nach dem Entladen wiederaufladbar, sodass die SOC-Verringerung reversibel ist und ein Wert von 100% mehrmalig erreicht werden kann. Da der Umladeprozess nicht vollständig fehlerfrei geschieht, nimmt die in Aktivmaterialien gespeicherte chemische Energie über die Lebenszeit sowohl zyklisch als auch kalendarisch fortwähren ab. SOC und SOH sind daher entkoppelt, wobei die SOH-Abnahme irreversibel ist. Dieser Typ wird als Akkumulator bezeichnet. Jedoch hat sich spätestens seit der Marktdurchdringung der „Lithiumionenbatterie zelle“ in beinahe allen Stromspeicheranwendungen die Bezeichnung „Batterie“ auch für Akkumulatoren etabliert, sodass in dieser Arbeit, in welcher sich ausschließlich mit Lithiumionenbatterie als Sekundärzelle auseinandersetzt wird, der Begriff Batterie auch für den wiederaufladbaren Zelltyp verwendet wird. Tertiärzellen werden durch die Brennstoff- beziehungsweise Elektrolysezellen verkörpert, bei denen keine Energiespeicherung in der Zelle stattfindet, sondern die chemischen Energieträger im Betrieb von außen zugeführt werden und sich durch die Wechselwirkung mit den beiden unterschiedlichen Elektroden ein Potenzial einstellt.

Die Sekundärzellen – fortan als Batterie benannt – basieren maßgeblich auf dem Prinzip der Galvanische Zelle, indem sich in einem ionenleitenden Elektrolyten zwischen zwei Elektroden ein elektrisches Potenzial aufbaut und eine Umwandlung von elektrischer in chemische Energie stattfinden kann. Um einen Ladungsausgleich zu erreichen, müssen die Elektronen extern von einer zur anderen Elektrode über einen Leiter geführt werden. Der vom Potenzialunterschied getriebene Elektronenfluss kann durch das Einbringen einer Last ausgenutzt werden. Die Ionen (griechisch für: Der Gehende) fungieren als elektrolytinterne Träger der Elektronenausgleichsladung, die positiv geladen als Kation (griechisch für: Der Hinuntergehende) und negativ geladen als Anion (griechisch für: Der Hinaufgehende) bezeichnet werden. Während des Entladevorgangs einer Zelle findet am Pluspol unter Elektronenaufnahme eine Reduktion (Kathode) und am Minuspol unter Elektronenabgabe eine Oxidation (Anode) statt. Ob-

wohl sich beim Ladevorgang die Reaktionsrichtung umdreht, ist im Batterie-Jargon der Pluspol synonymisch mit Kathode und der Minuspol mit Anode besetzt.

Aufgrund der gegebenen Wiederaufladbarkeit entspricht das Funktionsprinzip einer Redoxreaktion, die bidirektional abläuft. Dabei kann der Elektrolyt, wie im Fall der Blei-Säure-Batterie, direkt beteiligt sein oder, wie bei der Lithiumionenbatterie, nur als Hort für den Ladungsträgertransport dienen. Der sich beim Entladen über die externe Last von der Anode zur Kathode einstellende Elektronenfluss und die einhergehende zellinterne Ionenbewegung werden von einer Kraft  $F_{\text{Ladung}}$  hervorgerufen, die sich aus dem Elektrodenpotenzialunterschied  $\Delta\phi$  und der Elementarladung  $e_0$  sowie der Ladungszahl  $z$  ergibt.

$$F_{\text{Ladung}} = ze_0\Delta\phi \quad (1)$$

Der Unterschied der elektrischen Potenziale zweier verschiedener Orte, zum Beispiel zwischen dem Minus- und dem Pluspol, wird auch als elektromotorische Kraft oder elektrische Spannung  $U$  bezeichnet.

$$U = \Delta\phi \quad (2)$$

Das elektrische Potenzial  $\phi$  beschreibt die Energie, welche nötig ist, um eine Ladung  $Q$  gegen die Kraft des elektrischen Feldes eine bestimmte Wegstrecke zurücklegen zu lassen. Diese Energie entspricht dabei einer potenziellen Energie  $E_{\text{pot}}$ .

$$\phi = \frac{E_{\text{pot}}}{Q} \quad (3)$$

Die physikalische Einheit der elektrischen Spannung ist Volt [V], die nach der oben aufgeführten Formel als Joule [J] je Coulomb [C] beschrieben ist. Dies ist entscheidend, um die Potenzialdifferenz zwischen Plus- und Minuspol einer Batterie zu verstehen. Da ein einzelnes Redoxpotenzial nicht messbar ist, sondern nur die Differenz zweier Paare, werden die Elemente in der Elektrochemischen Spannungsreihe nach ihrem Standardelektrodenpotenzial  $U_0$  aufgelistet. Dabei wird bestimmt, welcher Potenzialunterschied sich bei der jeweiligen Dissoziation gegenüber einer Normalwasserstoffelektrode, an welcher Wasserstoffgas elektrisch umgesetzt wird, einstellt. Lithium beispielsweise hat von allen Elementen aus dem Periodensystem mit -3,05 V [2.1] das niedrigste Standardpotenzial und ist somit als Anodenmaterial prädestiniert, da ein großer Potenzialunterschied gegenüber der Kathode eine Voraussetzung für einen hohen Energieinhalt einer Zelle ist. Zur Berechnung der jeweiligen Elektrodenpotenziale  $U_{\text{Elektrode}}$  einzelner Redox-Paare in Abhängigkeit der Konzentrationen wird die Nernst-Gleichung verwendet.

$$U_{\text{Elektrode}} = U_0 + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{\gamma_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}} c_{\text{Red}}} \right) \quad (4)$$

Hierbei ist  $R$  die universelle Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $F$  die Faraday-Konstante. Die Aktivität eines Elementes im Elektrolyten ist von der Konzentration  $c$  und dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  abhängig, wobei in einer idealen Lösung  $\gamma_i = 1$  gilt. Die Differenz der beiden Elektrodenpotenziale ergibt die Ruhespannung  $U_R$  einer Zelle in Bezug auf die Ionenkonzentration des Reaktanten und damit auch zum Ladezustand. Die als elektrische Energie in einer Zelle chemisch verfügbare Energie wird als freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  bezeichnet und ist von der zuvor definierten Ruhespannung abhängig.

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot U_R \quad (5)$$

In den Faraday'schen Gesetzen wird ein Zusammenhang zwischen einer umgesetzten Stoffmenge  $n$  und der dafür benötigten Ladung  $Q$  hergestellt.

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad (6)$$

Hierdurch wird der Zusammenhang zu Formel 3 deutlich. Aufgrund des niedrigen Standardelektrodenpotenzials erreichen Batteriezellen mit Lithiummetallanode eine Energiedichte mit den bekannten Übergangsmetalloxiden als Kathode von 600-1100 Wh/kg [2.2]. Im Vergleich dazu weisen die Blei-Säure-Batterien 30 Wh/kg und die Nickelmetallhydridbatterien 90 Wh/kg auf [2.3]. Da sich jedoch während des Ladevorgangs die Lithiumionen nicht zu einer homogenen Schicht auf der Metalloberfläche ablagern würden, wäre die Batteriezelle bereits nach wenigen Zyklen durch die Bildung von Dendriten, welche den Minus- und Pluspol elektrisch kurzschließen, zerstört, sodass eine Einlagerung der Ladungsträger in ein Wirtsmaterial erfolgen muss. Dies wird als Interkalation bezeichnet und zumeist durch die Verwendung von Schichtgraphit verwirklicht, weswegen die tatsächlich erreichbare Energiedichte von Lithiumionenbatteriezellen in der gegenwärtigen Generation bei zirka 250 Wh/kg liegt. Im Folgenden wird die Funktionsweise genauer erläutert.

## 2.2 Grundsätzlicher Aufbau und Funktionsweise

Eine Lithiumionenbatteriezelle besteht neben der Anode und Kathode aus einem ionendurchlässigen Separator in Form einer mikroporösen polymeren oder keramischen Folie, welche die beiden Elektroden elektrisch und in einem bestimmten Maß auch mechanisch voneinander trennt. Meistens wird als Material Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) verwendet. Letzteres weist zwar einen niedrigen Schmelzpunkt von 160 °C und einen sehr hohen Schrumpf bei hohen Temperaturen auf, was im Fehlerfall zur sicherheitskritischen Situationen führen kann, dafür ist die Zugfestigkeit sehr hoch, weswegen geringe Materialstärken von 15-30 µm für den Einsatz ausreichend sind. Mitunter wird eine Materialkombination bevorzugt, um bevorzugte Eigenschaften zu vereinigen. Die Anode mit dem von beiden Elektroden negativeren Elektrodenpotenzial setzt sich standardmäßig aus einer aus geschichteten C<sub>6</sub>-Kohlenstoffringen bestehenden Graphitstruktur zusammen, welche entweder ein Natur- oder ein aus Petrolkoxen beziehungsweise Phenolharz hergestelltes Synthesegraphit ist. Das Aktivmaterial ist elektrisch mit einem Kupferableiter verbunden. Dieser hat eine Dicke von 8-18 µm und besitzt eine hohe Leitfähigkeit sowie gute Festigkeit und Aktivmaterialhaftungseigenschaften. Nachteilig sind der hohe Preis und die Materialdichte. Für eine homogene Stromverteilung ist eine möglichst glatte Oberfläche notwendig. Das Aktivmaterial der Kathode besteht vorwiegend aus einem geschichteten Metalloxid der Übergangsmetalle Kobalt, Nickel und Mangan. Als Ableiter dient Aluminiumblech der Stärke 20-25 µm, die eine hohe Leitfähigkeit und Stabilität bei hohem Elektrodenpotenzial aufweist. Bei niedrigem Potenzial würde sich unter Zersetzung des Ableitermaterials eine Lithium-Aluminium-Legierung bilden. Demgegenüber kann bei der hohen kathodenseitigen Potenziallage kein Kupferblech eingesetzt werden, da dieses bei den vorherrschenden Gegebenheiten ebenfalls korrodieren würde. Um den zellinternen Ionentransport zu gewährleisten, sind die Bestandteile mit einem wasserfreien Elektrolyten, der aus einer Mischung organischer Carbonate wie Ethylen-, Dimethyl- und Diethylcarbonat sowie dem gelösten Lithiumleitsalz Lithiumhexafluorophosphat (LiPF<sub>6</sub>) besteht, getränkt. In Abbildung 2.1 ist die Funktionsweise der Batteriezelle während des Entladevorgangs dargestellt. Soweit

es die Strukturstabilität zulässt, sind im vollgeladenen Zustand die in der Zelle befindlichen Lithiumionen  $\text{Li}^+$  zum Großteil im Anodenbereich zwischen den Gitterschichten des Graphits interkaliert, das heißt nichtkovalent eingelagert und durch die Aufnahme eines Elektrons elektrisch neutralisiert. Je  $\text{C}_6$ -Kohlenstoffring kann dabei maximal ein Lithiumion aufgenommen werden, wodurch sich bei vollständiger Beladung die Strukturformel  $\text{LiC}_6$  mit einer theoretischen spezifischen Ladekapazität von 372 Ah/kg [2.4] ergibt.

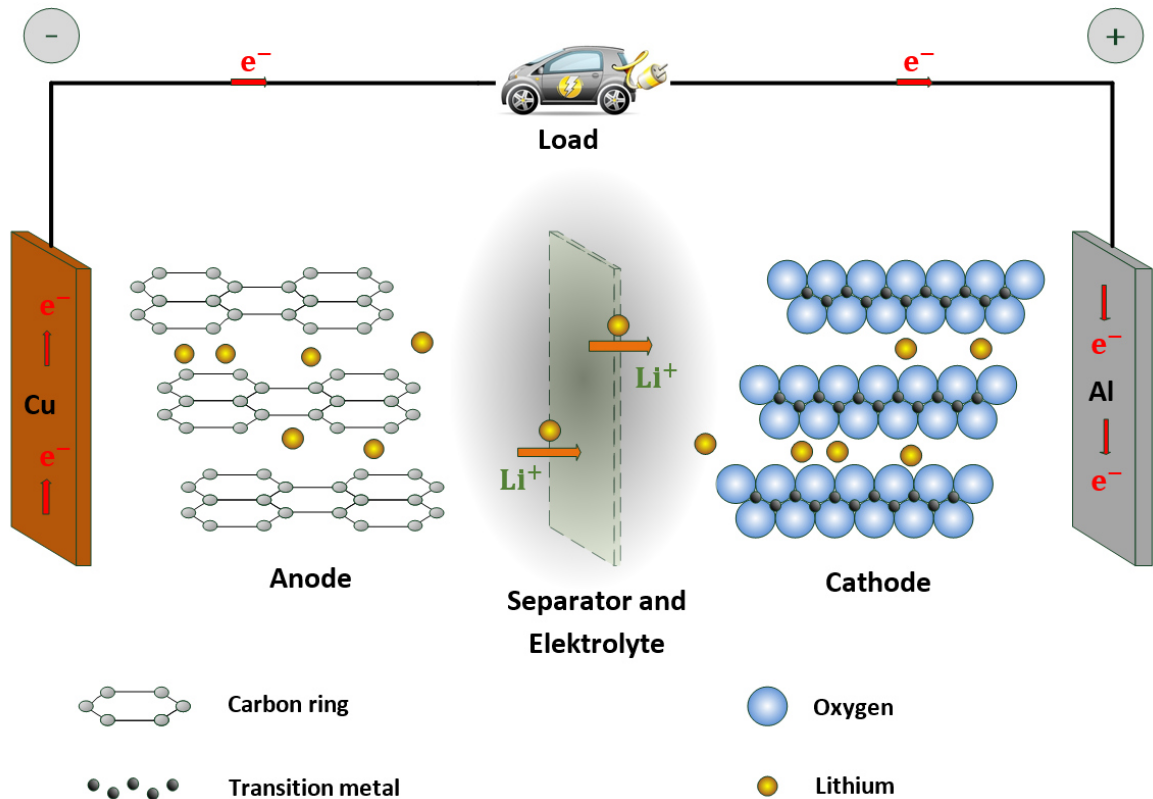
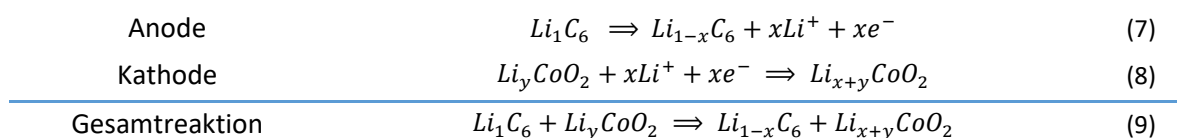


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Lithiumionenbatterie mit Graphitanode und Lithiummetalloxidkathode während der Entladung; eigene Darstellung.

Mit dem Hinzuschalten einer Last wird der Ladungsträgertransportkreislauf geschlossen. Die interkalierten Lithiumionen geben die zuvor aufgenommenen Elektronen über die Graphitstruktur an den Kupferableiter ab und diffundieren im Elektrolyten durch den ionendurchlässigen Separator zur Kathode, wo sie sich zwischen den Metalloxidschichten einlagern. Aufgrund der Verbindung mit Sauerstoff sind die dortigen Übergangsmetalle stärker ionisiert und nehmen die über den äußeren elektrischen Leiter zum Aluminiumableiter fließenden Elektronen bevorzugt auf, sodass das Lithium kathodenseitig im ionisierten Zustand verbleibt.

Das häufigste als Kathodenmaterial eingesetzte Metalloxid ist Lithiumkobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ), bei welchem sich in Verbindung mit anodenseitigem Graphit eine Ruhespannung der Zelle von 3,6 V ergibt [2.5]. Während des beschriebenen Entladevorgangs läuft die nachfolgend aufgeführte Redoxreaktion ab, wobei die spezifische Kapazität der Kathode theoretisch 273 Ah/kg beträgt [2.6].



Wie im Abschnitt 2.4 erläutert wird, kann nur etwa die Hälfte des verwendeten Lithiums aus der Kathode während des Ladevorgangs entnommen werden, damit keine Zersetzung der Struktur stattfindet. Nach Formel 8 wird demnach 1 Mol aktives Lithium (7 g) benötigt, um 2 Mol Lithiumkobaltoxid (189 g) zu lithiieren. Neben  $\text{LiCoO}_2$  mit Schichtstruktur existieren weitere Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien, von denen die wichtigsten im genannten Abschnitt 2.4 vorgestellt werden. Die Anode kann demgegenüber beinahe vollständig delithiiert werden, ohne dass eine strukturelle Zersetzung stattfindet. Somit können mit 1 Mol Lithium 6 Mol Kohlenstoff (72 g) beladen werden.

## 2.3 Anodenmaterialien

Bei der Wahl von Aktivmaterialien für die Elektroden muss stets ein Kompromiss aus Verfügbarkeit, Wiederverwertbarkeit, Umweltverträglichkeit, Prozessierfähigkeit, Beschaffungskosten, Sicherheitsverhalten, Zyklenstabilität, Langzeitstabilität, Kompositionierbarkeit und Kapazität eingegangen werden. Besonders wichtig sind vor allem die ionische sowie elektrische Leitfähigkeit und das Vermögen zur Einlagerung von Lithiumionen, genauer der Anzahl von Ionen bezogen auf Gewicht und Volumen des Wirtsmaterials. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt besteht die Anode meistens aus einer hexagonalen oder rhombischen Graphitschichtstruktur mit verdichteten  $\text{C}_6$ -Ringen, die jeweils in mittlerer Positionierung maximal ein Lithiumionen zwischen zwei Schichten beherbergen können. Im vollgeladenen Zustand entspricht dies somit dem Zustand  $\text{LiC}_6$ , was der obengenannten Kapazität von 372 Ah/kg gleichkommt. Hinsichtlich des Standardelektrodenpotenzials wird dabei eine Überspannung von 50 mV gegenüber einer reinen  $\text{Li/Li}^+$  Lithiummetallschicht erreicht, sodass sich ein Potenzial von -2,9 V gegenüber der Normalwasserstoffelektrode einstellt [2.7]. Aufgrund der Lithiumeinlagerung kommt es zu einer merklichen Volumenausdehnung von theoretisch bis zu 14% [2.8]. Die Gesamtexpansion in der z-Höhenrichtung steigt mit der Anzahl an Stapelschichten innerhalb der Zelle. In kommerziellen Hochkapazitätsbatteriezellen im Pouch-Format beträgt das Dickenwachstum zirka 5%, was in etwa 4  $\mu\text{m}$  entspricht [2.9]. Die Strukturstabilität eines Kristallgitters ist von dessen Bildungsenergie abhängig und wird bei Graphit durch die Materialcharakteristik gewährleistet. Die Wechselwirkungen sind in den einzelnen  $\text{C}_6$ -Ebenen deutlich größer als in den Schichten. Innerhalb der verknüpften Sechsecke aus Kohlenstoffatomen bestehen gerichtete kovalente Bindungen, die durch gemeinsame Elektronenpaare aus den Valenzelektronen der beteiligten Atome hervorgerufen werden. Der Zusammenhalt der Ebenen erfolgt hingegen über weitaus schwächere Van-der-Waals-Kräfte durch Delokalisierung einer Elektronenwolkenverteilung über die beteiligten Atome. Bei der Interkalation von Lithiumionen in die Wirtsstruktur sind ebenfalls Van-der-Waals-Kräfte für die Einbindung der Ionen über Dipol-Ion-Wechselwirkungen verantwortlich. Aufgrund der stabilen Ebenen vollzieht sich die Lithiierung und Delithiierung unter Normalbedingungen ohne Strukturzerstörungen.

Unter messtechnischen Gesichtspunkten besonders interessant ist das Volumenausdehnungsverhalten während des gesamten Lithiierungsvorgangs, welcher sich aus fünf Beladungsstufen zusammensetzt, in denen jeweils eine Änderung des Einlagerungsverhaltens der Lithiumionen mit spezifischen Ausdehnungsraten zu beobachten ist. Durch die simultane Auswertung von galvanostatischen Lade- und Entladekurven mit denen der Volumenausdehnungsprofile wird ein großes Potenzial zur Zustandsanalyse von Lithiumionenbatteriezellen erschlossen. Dies ist auch für das erstmalige Beladen des Graphits in den ersten beiden Ladezyklen, dem sogenannten Formieren, von hoher Relevanz, da hierbei die Strukturstabilität der Zelle maßgeblich beeinflusst wird und eine genaue Prozesskontrolle zu einer Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften führt. In Abbildung 2.2 sind die einzelnen Beladungsstufen des Anodenaktivmaterials und der jeweilige Elektrodenpotenzialversatz dargestellt.



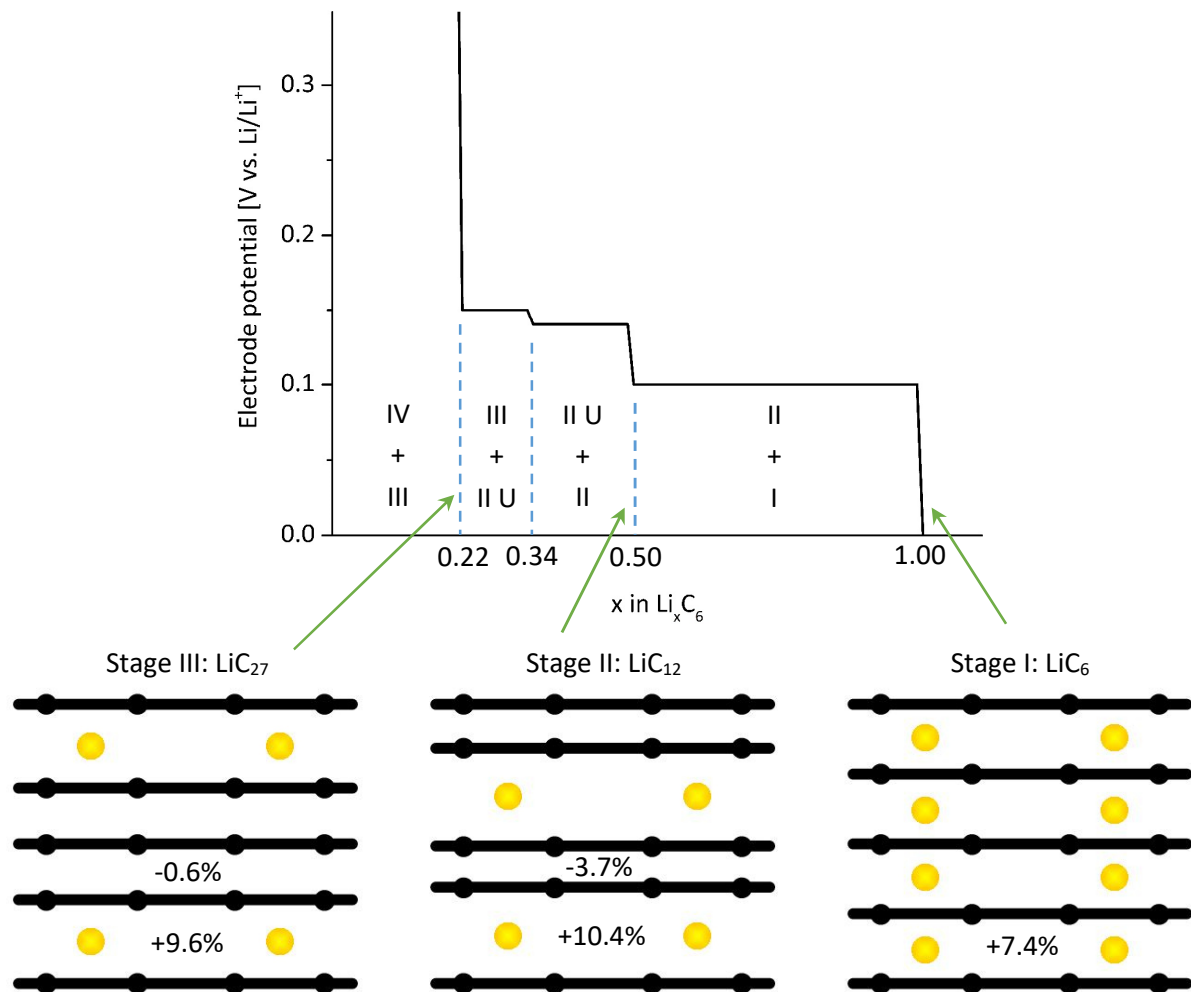


Abbildung 2.2: Graphitinterkalationsstufen vom Reingraphit Li<sub>0</sub>C<sub>6</sub> bis zum vollständig lithiierten Zustand Li<sub>1</sub>C<sub>6</sub>; eigene Darstellung mit Werten aus [2.10]. Im Rohzustand beträgt der Ebenenabstand zirka 0,34 nm beziehungsweise 3,4 Å. Durch die Einlagerung kommt es zu einer Verschiebung der einzelnen Schichten in den Zustandsstufen entsprechend der angegebenen Werte. Beim Übergang zwischen den Phasen ändert sich das Elektrodenpotential sprunghaft. Es existieren vier Bereiche, in denen die Stufen IV und III, III und II U, II U und II sowie II und I vorkommen. Das U steht für „ungeordnet“, da beim Übergang von Stufe III zu Stufe II zunächst eine Umsortierung der Lithiumionen stattfindet. Der Zustand Li<sub>0</sub>C<sub>6</sub> entspricht der Stufe V.

Die Interkalation in das Graphit erfolgt normalerweise in einem Potenzialfester von 0 bis 250 mV gegenüber Li/Li<sup>+</sup>. Für Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub> tritt der Hauptmaterialstress bei  $0 \leq x \leq 0,16$  auf, da ein hoher Konzentrationsunterschied von Lithiumionen besteht. Dieser Fall tritt unter anderem bei einer einsetzenden Ladung nach einer Tiefentladung und beim ersten Lithieren nach dem Zusammenbau der Zelle in Erscheinung. Bei Laden der Zelle sinkt kontinuierlich das Elektrodenpotential. Ab 210 mV gegen Li/Li<sup>+</sup> vollzieht sich der Übergang von Stufe IV (Beladungsverhältnis Li/C: 4/96) zu Stufe III (Beladungsverhältnis: 6/96), ab 160 mV von Stufe III zur ungeordneten Stufe II U und ab 130 mV von der ungeordneten Stufe II U zur geordneten Stufe II (Beladungsverhältnis: 8/96). Im letzten Schritt ab 80 mV findet die Umwandlung zur Stufe I (Beladungsverhältnis: 16/96) statt [2.11]. Während für Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub> im Bereich  $0,3 \leq x < 0,5$  der Abstand der Gitterzwischenplätze weitestgehend konstant bleibt, tritt beim Erreichen des Beladungsgrades LiC<sub>12</sub> eine markante Steigung auf [2.12]. In diesem Punkt ist somit auch ein erhöhter Materialstress zu erwarten, welcher sich wiederum sensorisch erfassen ließe. Fernerhin könnte bei der Umsetzung von degradationsvermeidenden Ladestrategien das betreffende Gefügeverhalten von Interesse sein. Im weiteren Verlauf der Ladung wird durch die Betrachtung der einzelnen Zwischengitterebenen zwischen Stufe II und I deutlich, dass im vollgeladenen Zustand LiC<sub>6</sub> das Materialvolumen noch einmal

merklich gegenüber  $\text{LiC}_{12}$  anwächst. Da das Kathodenaktivmaterial, wie im nächsten Abschnitt erläutert, nicht im gleichen Maß eine Volumenänderung aufzeigt, wird die maximale Zellausdehnung folglich bei einem Ladezustand von 100% erreicht.

Neben Graphit existieren weitere Anodenmaterialien, die jedoch zumeist noch Gegenstand der Forschung sind und bislang nicht im realen Energiespeicherbetrieb Verwendung finden. Vor allem lithiumlegierungenbildende Elemente wie Silizium und Zinn weisen gegenüber Graphit wesentlich höhere gravimetrische Energiedichten auf. Lithium-Silizium-Anoden erreichen theoretisch eine spezifische Kapazität von 4242 Ah/kg [2.13], was sogar den Wert des reinen Lithiummetalls überschreitet. Während der Lithiumeinlagerung treten die vier Elektrodenpotenzialstufen  $\text{Si}/\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  mit 332 mV gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7/\text{Li}_7\text{Si}_3$  mit 288 mV gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ,  $\text{Li}_7\text{Si}_3/\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  mit 158 mV gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$  und  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4/\text{Li}_{21}\text{Si}_5$  mit 44 mV gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$  auf. In Lithium-Zinn-Anoden ist im Beladungszustand  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$  eine Ioneneinlagerung bis zu einer spezifischen Kapazität von 993 Ah/kg möglich [2.13]. Aufgrund der während der Ladezyklen auftretenden extremen Volumenänderungen kommt es unmittelbar zu einer Zermahlung der kristallinen Struktur, sodass keine Zyklenfestigkeit gegeben ist. In den gegenwärtigen Forschungsbestrebungen werden zum einen Nanostrukturierungen kreiert, die einer massiven Volumenexpansion entgegenwirken. Dabei erhöht sich jedoch entscheidend das Oberflächenverhältnis und somit die Reaktivität, was unter sicherheitstechnischer Betrachtung zu Problemen führen kann. Zum anderen werden elektrisch verbundene Siliziumbestandteile in die Kohlenstoffmatrix der Anode eingesetzt, welche die auftretende Dehnung zerstörungsfrei aufnehmen soll. Kommerzielle Zellen enthalten oftmals bereits Kombinationen aus Interkalations- und Legierungswirtsmaterialien.

Das am weitesten verbreitete Alternativmaterial für Graphit ist Lithiumtitanat, welches als Spinnell in der Stöchiometrie  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  vorliegt und ein Elektrodenpotenzial von 1,55 V gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$  aufweist. Hierin besteht auch der wesentliche Nachteil, da entsprechende Batteriezellen 1,4 V weniger Spannung besitzen als konventionelle Typen. Einhergehend beträgt die spezifische Kapazität von Lithiumtitanat lediglich 160 Ah/kg [2.14], sodass eher eine stationäre Energiespeicherung als Anwendung in Frage kommt. Die Lithiumeinlagerung erfolgt zweiphasig bis zu einer Zusammensetzung von  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Da quasi keine Volumenänderung auftritt, ist das Aktivmaterial äußerst zyklensfest und lässt einen sicheren Betrieb zu. Außerdem ist die spezifische Oberfläche sehr groß, weswegen hohe Umladeströme realisierbar sind.

Im tatsächlichen Zyklenbetrieb werden die Elektroden nie vollständig lithiiert beziehungsweise delithiiert. Beim Zellbau kann durch Überdimensionierung der Beladegrad festgelegt werden, wobei nicht-zyklisierbares Lithium die Energiedichte des Stromspeichers verschlechtert. Außerdem haben die Lade- und Entladeparameter einen Einfluss, wieviel Lithium interkaliert werden kann. Je niedriger die Zelltemperatur und je höher die Laderate, desto geringer ist beispielsweise der Lithiuminhalt. Für Graphit-Anoden kommerzieller Batteriezellen ist der Lithiumbeladegrad im Aktivmaterial bei einem SOC von 100% etwa 63%, bei einem SOC von 50% etwa 36% und bei einem SOC von 0% etwa 9%. Demgegenüber wird eine Nickelkobaltmanganoxidthode, wie im folgenden Abschnitt erläutert, weniger stark zyklisiert. In einer komplett entladenen Zelle mit einem SOC von 0% befindet sich zirka 84% des einlagerbaren Lithiums im Kathodenaktivmaterial, mit einem SOC von 50% zirka 64% und mit einem SOC von 100% zirka 43% [2.15]. Um das gesamte Bild der Lithiumioneneinlagerung in den Elektroden zu schließen, werden als nächstes die verschiedenen Kathodenmaterialien vorgestellt und die jeweiligen Vor- und Nachteile für unterschiedliche Speicheranwendungen beleuchtet.

## 2.4 Kathodenmaterialien

Während des Entladevorgangs diffundieren die Lithiumionen zu vorbestimmten Stellen in das Kristallgitter des Metalloxides. Durch diese Einlagerung, die durch den Ladungstransfer der mithilfe der Formel 8 beschriebenen Redoxreaktion angetrieben wird, vergrößert sich die Wirtsstruktur in senkrechter Richtung zur Interkalation reversibel. Je nach eingesetztem Kathodenmaterial ist diese Ionenbewegung ein-, zwei- oder dreidimensional, was in der nachstehenden Abbildung 2.3 grafisch verdeutlicht wird. Jede dieser aufgezeigten Wirtsstrukturen birgt Vor- und Nachteile hinsichtlich der ionischen Leitfähigkeit, Strukturstabilität während der Interkalation beziehungsweise Deinterkalation sowie der mechanischen Integrierbarkeit der Ionen. Bevor auf die einzelnen Materialgruppen eingegangen wird, sollen zunächst die grundlegenden Anforderungen an Kathodenmaterialien vorgestellt werden.

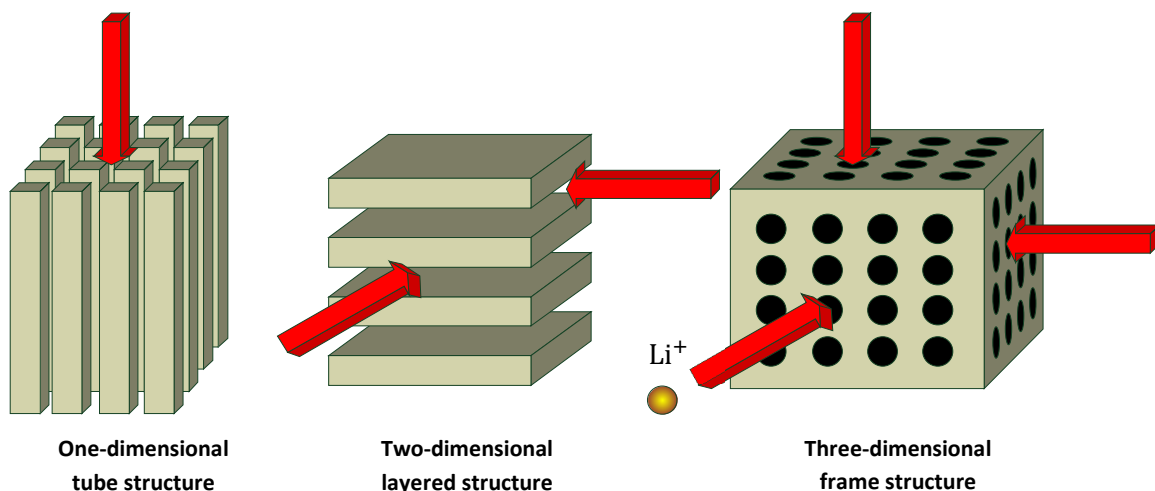


Abbildung 2.3: Diffusionsrichtungen von Lithiumionen bei verschiedenen Wirtsstrukturen von Kathodenmaterialien; eigene Darstellung.

Die vier Hauptzielkriterien für jedwede Art von Energiespeicher lauten Leistungsfähigkeit, Haltbarkeit, Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit. Sämtliche Ansprüche, die an Batterieelektroden gestellt werden, lassen sich einem dieser Punkte zuordnen. Um eine Lithiumionenbatterie mit einer großen Leistungsfähigkeit herstellen zu können, muss diese eine hohe spezifische Energie- und Leistungsdichte aufweisen. Dafür ist es sowohl nötig, dass die Kathode, um eine hohe Zellspannung zu erreichen, ein hohes Redoxpotenzial gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  besitzt als auch eine große Aufnahmefähigkeit pro Formeleinheit für Lithiumionen innehat, wodurch eine hohe Kapazität ermöglicht wird. Außerdem wird die Energie- und Leistungsdichte durch ein möglichst dicht strukturiertes Material mit einer geringen molaren Masse sowie einer guten ionischen und elektrischen Leitfähigkeit vergrößert. Damit die Kapazität der Batterie bestmöglich ausgenutzt werden kann, sollte diese in Bezug auf die Zellspannung eine flache Entladekurve aufweisen. Voraussetzung dafür ist, dass sich die Potenziallage in Abhängigkeit der kathodenseitigen Lithiumionenkonzentration nicht wesentlich verändert. Gleichwohl führt dieses Verhalten, je nach verwendetem Anodenmaterial, zu einer erschwerten Bestimmung des Ladezustandes der Zellen.

Die Haltbarkeit einer Kathode wird sowohl durch die zyklische als auch die kalendarische Alterung bedingt und ist darüber hinaus die Grundlage für ein sicheres Betriebsverhalten. Während der Entladung des Energiespeichers ist es erforderlich, dass der Prozess der Lithiierung der Kathode im höchsten Maß reversibel ist, ohne die mechanische Stabilität des Gitters zu beeinflussen. Gleiches gilt ebenso für schnelle Umladungsvorgänge mit einer hohen Entlade- beziehungsweise Ladestromdichte und einer

etwaigen, durch ohmsche Widerstände hervorgerufenen thermischen Belastung. Wegen der Notwendigkeit einer optimalen zellinternen Ionenleitfähigkeit ist das Metalloxid der Kathode in Elektrolyt getränkt. Hierdurch besteht die Gefahr des Inlösungsgehens von Übergangsmetallionen. Zur Gewährleistung einer hohen Lebensdauer wird daher die Verwendung eines nicht mit dem Elektrolyten reagierenden Elektrodenmaterials angestrebt. Weder große Leistungsfähigkeit noch lange Haltbarkeit sind jedoch hinreichend, wenn der Materialherstellungsprozess aus ökonomischer oder ökologischer Sicht nicht verträglich realisierbar ist. Aus diesem Grund ist ein industrietechnisch möglichst einfach umsetzbares Verfahren anzustreben, bei welchem in größtem Maß lediglich Rohstoffe Verwendung finden, die eine hohe Ressourcenverfügbarkeit beziehungsweise Wiederverwertbarkeit aufweisen sowie von denen keine toxische Gefahr für die Umwelt ausgeht.

Kein bisher bekanntes Material weist beste Ausprägungen in allen Kriterien auf, weswegen die Wahl der Kathode anhand der späteren Anforderungen an die Batterie getroffen und stets als Kompromiss zwischen Leistungsfähigkeit, Haltbarkeit, Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit aufgefasst werden muss. Im nächsten Abschnitt werden die Basiskathodenmaterialien von Lithiumionenbatterien dargestellt, welche zu den jeweiligen in Abbildung 2.3 gezeigten Gitterstrukturen Verwendung finden und bevorzugt bei der Zellherstellung eingesetzt werden beziehungsweise Pioniermaterial für gegenwärtige Forschungsaktivitäten sind.

### 2.4.1 Zweidimensionale Schichtstruktur

#### Lithiumkobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ )

Lithiumkobaltoxid ist das am häufigsten verwendete Kathodenmaterial und wird im Bereich der tragbaren Unterhaltungselektronik fast ausschließlich eingesetzt. Die zweidimensionale Schichtstruktur ist betreffs der im vorherigen Abschnitt aufgeführten Kriterien begünstigt, da die Wirtsmatrix vergleichsweise stabil ist und eine genaue Trennschärfe für die Gitterabmessungen besteht, die exakt an die Interkalationsspezies angepasst sind.  $\text{LiCoO}_2$  besitzt eine rhomboedrische Struktur vom Natriumchlorid-Typ mit der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  [2.16] im hexagonalen Kristallsystem. Wie in Abbildung 2.4 ersichtlich alternieren dabei die Lithium- und Kobaltschichten zwischen denen des Sauerstoffs. Einhergehend werden durch die  $\text{CoO}_6$ - und  $\text{LiO}_6$ -Komplexe jeweils Oktaeder ausgebildet.

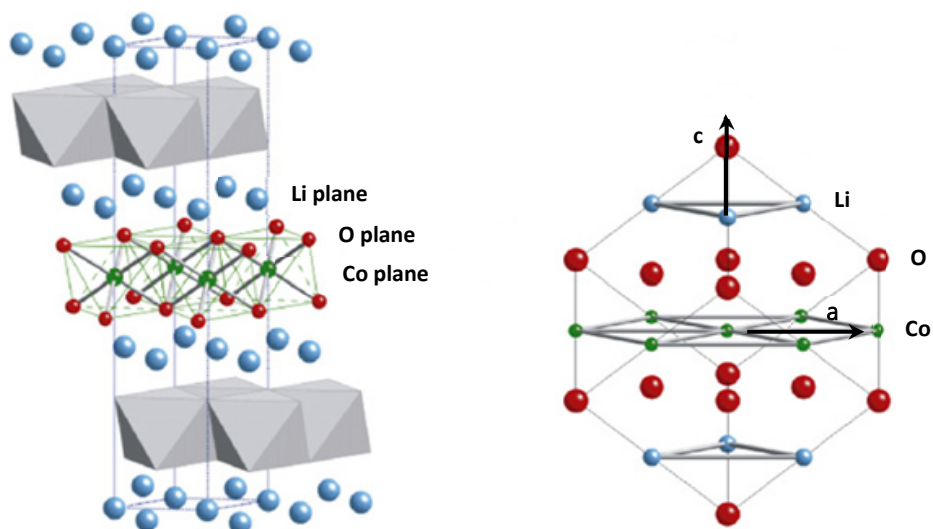
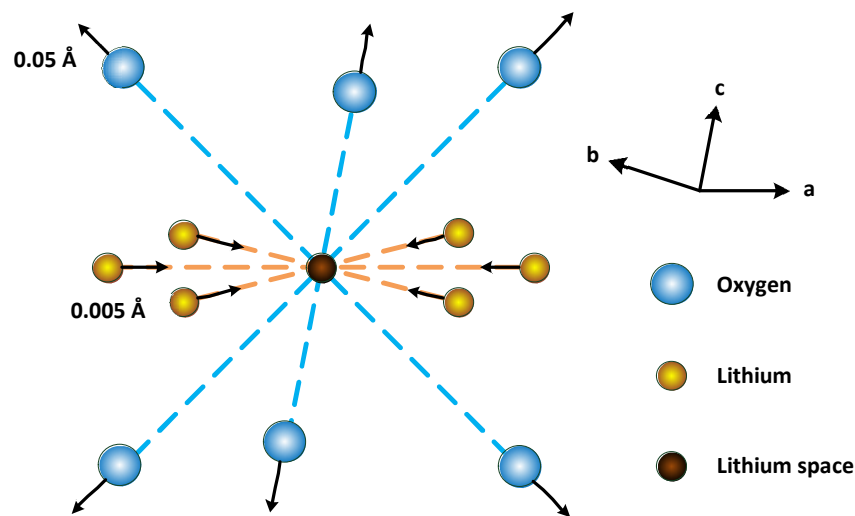


Abbildung 2.4: Geschichtete Kristallstruktur (Natriumchlorid-Struktur) von  $\text{LiCoO}_2$ ; in leicht veränderter Form aus [2.16]. Zwischen den Sauerstoffebenen liegt abwechselnd eine Schicht aus Lithium- und Kobaltionen.

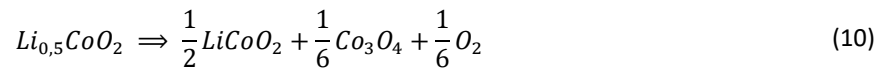
Die Ionenbewegung während der Lithiierung und Delithiierung findet entlang der *a*-Achse statt, der Abstand der einzelnen Gitterebenen wird hingegen über die *c*-Achse definiert. Im lithiierten Zustand ( $\text{Li}_1\text{CoO}_2$ ) liegt der Übergangsmetallkomplex in der rhomboedrischen Form vor. Die Gitterkonstante beträgt dabei 2,830 Å in *a*-Richtung und 14,119 Å in *c*-Richtung [2.17]. Findet eine Deinterkalation im Kathodenbereich statt, kommt es zur Bildung von Leerstellen in den Lithium-Gitterpositionen, die aufgrund der gegenseitigen Wechselwirkung der Lithiumionen, unter Verringerung der Gitterkonstanten in *a*-Richtung, delokalisiert werden. Der Abstand der Gitterebenen hingegen vergrößert sich, da die unvollständige Besetzung der Lithiumschicht eine direkte elektrostatische Wechselwirkung der Oxidschichten bedingt, sodass eine gegenseitige Abstoßung der Ebenen erfolgt [2.18]. Dieser Prozess wird mithilfe der Abbildung 2.5 veranschaulicht.



**Abbildung 2.5:** Änderung der Gitterkonstanten durch die Bildung von nichtbesetzten Gitterplätzen der Lithiumebene während der Delithiierung der Kathode, eigenen Darstellung. Dieser Vorgang tritt zwischen  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$  und  $\text{Li}_{0,4}\text{CoO}_2$  auf und kehrt sich bei weiterer Deinterkalation um.

Mit Abnahme des Lithiumgehaltes im Metalloxid wird der fortschreitenden Vergrößerung der Gitterkonstanten *c* durch die weitere Zunahme an Fehlstellen und der Verringerung der Oxidschichtabstoßungskräfte aufgrund des Ladungsverlustes entgegengewirkt. Bei der Lithiumentnahme von über 0,6 Mol pro Strukturformeleinheit ( $\text{Li}_{0,4}\text{CoO}_2$ ) sind diese Vorgänge dominant, sodass der Gitterebenenabstand ab diesem Punkt verkleinert wird [2.18]. Bereits bei einem Lithiierungsgrad, welcher der Konstellation  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  entspricht [2.19], verliert die Schichtstruktur wegen der vermehrten Anwesenheit von  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen an Stabilität und neigt zu einer teilweise irreversiblen Gitterumklappung in die monoklinische Phase [2.20]. Die Lithiumentnahme darf somit 0,5 Mol Lithium pro Strukturformeleinheit nicht überschreiten, da andernfalls in den von Phasenumwandlung betroffenen Bereichen nur noch eine begrenzte Einlagerung von Lithiumionen erfolgen könnte. Aus diesem Grund kann die Kapazität der Kathode, die nach der Redoxreaktionsgleichung der Formel 8 theoretisch 273 Ah/kg [2.6] beträgt, lediglich teilweise ausgenutzt werden. Die tatsächlich erreichte Kapazität liegt bei zirka 140 Ah/kg [2.21], was im Vergleich zu anderen Materialien mittelmäßig ist. Mit 3,9 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  beziehungsweise +0,8 V gegenüber der Normalwasserstoffelektrode [2.22] zeichnet sich Lithiumkobaltoxid jedoch durch seine hohe Potenziallage aus, sodass insgesamt eine hohe spezifische Energiedichte erreicht werden kann.

Ein ergänzendes Problem im tief delithiierten Zustand ist die durch hohe Temperaturen begünstigte Sauerstofffreisetzung im Elektrolyten aufgrund des hohen Oxidationspotenzials [2.22], was mithilfe der Formel 10 beschrieben ist.

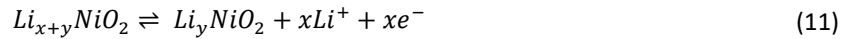


Folglich ist die Nanostrukturierung von Lithiumkobaltoxid nicht erstrebenswert, da dies zu einer noch größeren Reaktivität mit dem Elektrolyten führen und somit den sicheren Umgang gefährden würde. Trotz der eingeschränkten Ausnutzung der theoretischen Kapazität aufgrund der Anfälligkeit des Durchlaufens einer irreversiblen Gitterumwandlung während der Umladungsvorgänge und der temperatursensitiven Redoxaktivität ermöglicht Lithiumkobaltoxid als Kathodenmaterial einen sicheren und zyklenfesten Betrieb, da sich, insofern die Batteriezelle vor Überladung und hohen Temperaturen geschützt wird, die Struktur unter Normalbedingungen durch eine sehr gute Beständigkeit auszeichnet. Gegenüber anderen oktaedrisch angeordneten Metalloxidkomplexen weisen alle Übergangsmetall-Oxid-Bindungen (Co–O) die gleiche Länge auf, da die in der lithiierten Kobaltoxidstruktur enthaltenen  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen keine Jahn-Teller-Aktivität zeigen, bei welcher zwei der Liganden zum Zentralatom eine größere Distanz einnehmen und es somit zur Verzerrung beziehungsweise Streckung des Oktaeders kommt. Dank der präzisen und einheitlichen Teilchenabstände innerhalb des Metalloxids ist eine exakt stöchiometrische Synthese von Lithiumkobaltoxid mit eindeutig voneinander getrennten Ebenen im Festkörperreaktionsverfahren durch Hochtemperaturkalzinerung realisierbar.

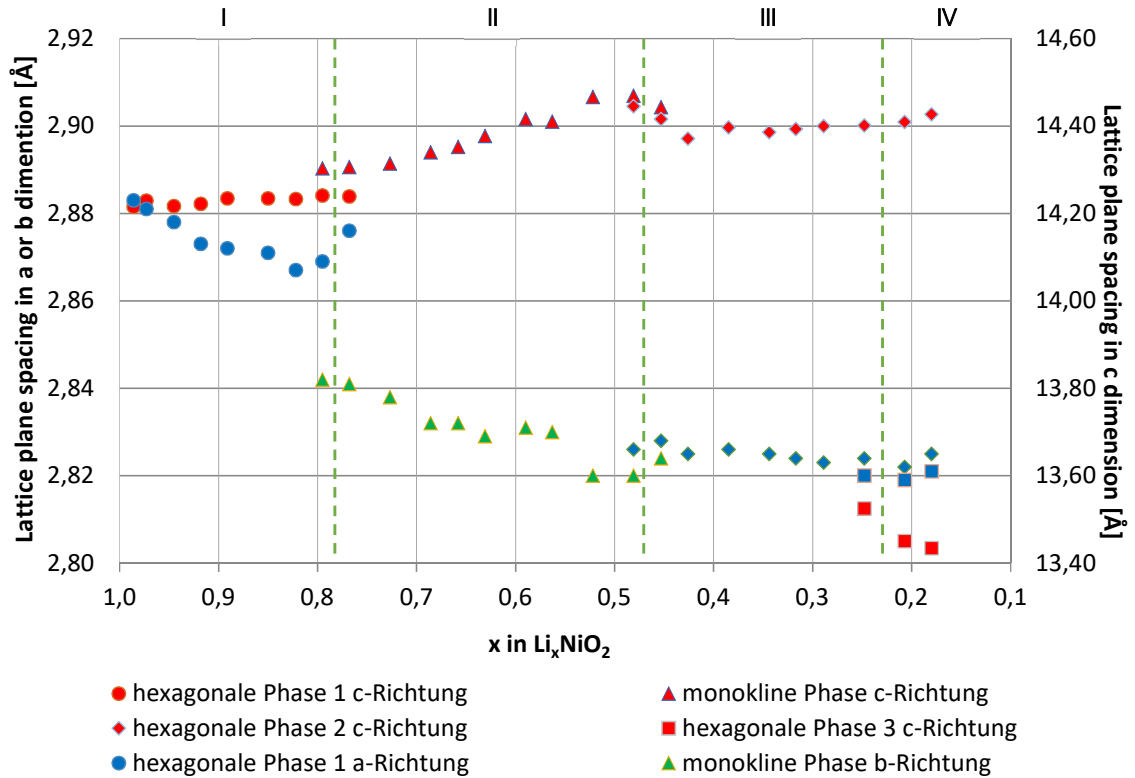
Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit ist der Rohstoffpreis bei einem auf Kobalt basierenden Herstellungsprozess ein wesentliches Problem. Während der Weltmarktpreis derzeit für ein Kilogramm Kobalt 65 € beträgt, sind andere Metalle, wie Nickel mit 12 €, Mangan mit 2,40 € und Eisen mit 0,10 €, die ebenfalls zur Kathodenherstellung verwendet werden, bei annähernd gleichem Bedarf weitaus günstiger zu beziehen [2.23]. Darüber hinaus ist der Verbrauch von Kobalt nicht unwesentlich mit der Nachfrage an Lithiumionenbatterien verknüpft und wird somit durch Spekulationen, die zukünftig auf eine massive Steigerung der Zellproduktionskapazität setzen, zusätzlich verteuert. Ein weiterer Faktor, der im Umgang und bei der industriellen Herstellung mit erhöhten Sicherheitsanforderungen einhergeht, ist die schlechte Umweltverträglichkeit des auf Organismen toxisch wirkenden Kobalts. Mit dem Ziel die wirtschaftlichen Risiken eines steigenden Marktpreises zu schmälern, aber auch um die massenbezogene Kapazität zu erhöhen, wird versucht das Kobalt durch andere Metalle zu ersetzen oder weitestgehend zu substituieren.

### Lithiumnickeloxid ( $\text{LiNiO}_2$ )

Lithiumnickeloxid ist mit Lithiumkobaltoxid isostrukturell. Demnach ist das lithiierte Nickelmetalloxid mit der in Abbildung 2.4 dargestellten Kristallstruktur aus Sicht der Teilchenanordnung identisch. Obwohl die Potenziallage gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  mit 3,6 V gegenüber Lithiumkobaltoxid auf einem etwas niedrigeren Niveau liegt, ist die tatsächlich erreichbare Kapazität mit 180 Ah/kg aufgrund der besseren Leitfähigkeit bedeutend größer, sodass insgesamt eine höhere spezifische Energiedichte erreicht werden kann. Mithilfe der Formel 11 wird die Redoxreaktion während der Umladungsvorgänge beschrieben. Die theoretische Kapazität beträgt dabei 274 Ah/kg [2.24].



Ähnlich dem Verhalten von Lithiumkobaltoxid tritt bei der Auslagerung von Lithiumionen aus der Gitterstruktur zuerst eine Zunahme des Ebenenabstandes ein, bis ab einem bestimmten Punkt ein Schrumpfen auftritt [2.25]. In Abbildung 2.6 ist der Größenverlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit des Lithiierungsgrades  $x$  der Kathode dargestellt.



**Abbildung 2.6:** Änderung der Gitterebenenabstände in Abhängigkeit des Lithiierungsgrades  $x$  von  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ; anhand der Daten aus [2.26] erstellt. Für die monoklinische Phase ist der Gitterebenenabstand in b-Richtung aufgezeigt, da dieser der a-Richtung der hexagonalen Phase entspricht.

Der Ebenenabstand in c-Richtung wird durch die roten Symbole und die Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  mithilfe der blauen beziehungsweise grünen Symbole angezeigt. Bis zu einem Lithiumdeinterkalationsgrad von 0,5 Mol pro Strukturformeleinheit steigt  $c$  von 14,215 bis 14,469 Å an, fällt anschließend auf einen Wert von zirka 14,400 Å ab und bleibt bis  $x = 0,2$  weitestgehend konstant, ehe sich der Ebenenabstand deutlich auf 13,434 Å verkürzt [2.27]. In der grafischen Darstellung dieses Verlaufs sind vier Bereiche mit jeweils unterschiedlichem Materialverhalten erkennbar. Während der Metalloxydkomplex im Bereich I definitionsgemäß in einer hexagonalen Phase mit der Raumgruppe  $R3m$  vorliegt, durchläuft er beim Übergang in den Bereich II eine monokline Phasenumwandlung in die Raumgruppe  $C2/m$ . Für den Beladungsgradabschnitt  $0,85 > x > 0,75$  existiert ein hexagonal-monoklines Zweiphasengebiet. Sowohl Bereich III als auch IV sind in ihrer Struktur wiederum hexagonal, wobei im Abschnitt  $0,5 > x > 0,43$  ein weiteres Zweiphasengebiet auftritt. Das drastische Schrumpfen des Gitters in c-Richtung beim Übergang in Bereich IV wird durch eine Gitterneuausrichtung aufgrund des erheblichen Lithiumionenmangel hervorgerufen. Dieser Vorgang ist jedoch weitestgehend irreversibel.

Wegen der beständigen Lithiumionenentnahme nimmt die Länge der Gitterkonstanten in a-Richtung kontinuierlich von 2,883 Å auf 2,821 Å ab und beträgt für lithiumfreies  $\text{NiO}_2$  mit der Raumgruppe  $R3m$



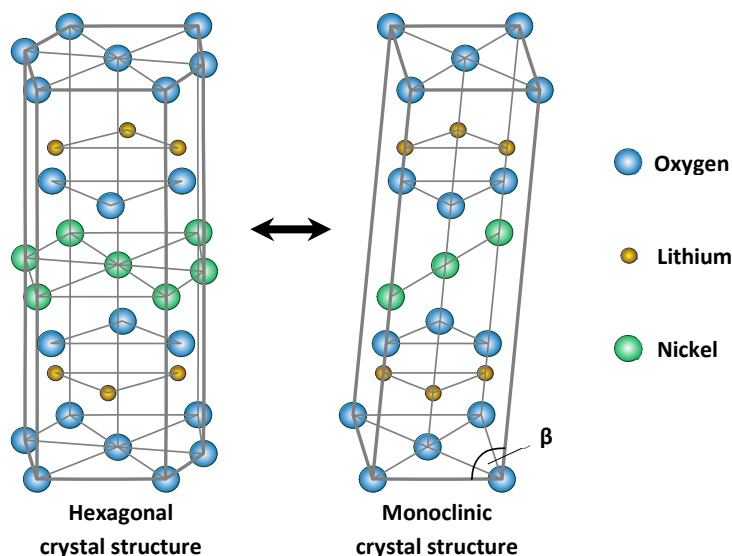
noch 2,810 Å [2.28]. Im Bereich der monoklinen Phase ist die Gitterkonstante, abweichend vom hexagonalen Kristallsystem, in a- und b-Richtung nicht identisch. Die Länge der b-Achse im monoklinischen System entspricht der hexagonalen a-Achse. In Abbildung 2.6 ist daher im Bereich II, der äquivalenten Vergleichbarkeit wegen, die Gitterkonstante in b-Richtung aufgetragen. Mithilfe der Formeln 12-14 [2.28] können die Gitterkonstanten des hexagonalen und des monoklinen Systems ineinander umgerechnet werden.  $\beta$  steht dabei für den Winkel zwischen  $a_m$ - und  $c_m$ -Achse des monoklinen Raums.

$$a_m = \sqrt{3} \cdot a_h \quad (12)$$

$$b_m = a_h = b_h \quad (13)$$

$$c_m = \frac{c_h}{3 \cdot \sin \beta} \quad \text{mit} \quad \beta = 180 - \arctan\left(\frac{c_h}{\sqrt{3} \cdot a_h}\right) \quad (14)$$

Wie soeben beschrieben durchläuft der Metalloxidkomplex während der vollständigen Delithierung der Kathode eine zweimalige Phasenumwandlung. Der Grund dafür ist die starke Jahn-Teller-Aktivität von  $\text{Ni}^{3+}$ . Anders als bei Lithiumkobaltoxid sind im  $\text{NiO}_6$ -Oktaeder die Abstände zwischen Nickel und Sauerstoff (Ni–O) nicht gleichlang, sondern es existieren zwei Bindungen mit 2,09 Å und vier mit 1,91 Å Länge [2.29]. Aufgrund dieser Gitterverzerrung neigt Lithiumnickeloxid zur Änderung seiner Kristallstruktur, was in Abbildung 2.7 dargestellt ist.



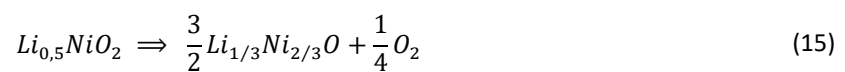
**Abbildung 2.7:** Reversible Umformung des Kristallgitters zwischen hexagonaler und monoklinischer Struktur; eigene Darstellung.

Bei einer Stöchiometrie von  $\text{Li}_1\text{NiO}_2$  bis  $\text{Li}_{0,85}\text{NiO}_2$  ist die Struktur des Metalloxids sowohl thermisch als auch mechanisch stabil. Werden weitere Lithiumionen deinterkaliert, erfolgt die monoklinische Phasenumwandlung aufgrund der Jahn-Teller-Aktivität der  $\text{Ni}^{3+}$ -Ionen. Ab einer Lithiumentnahme von mehr als 0,5 Mol pro Strukturformeleinheit dominiert die Anzahl der  $\text{Ni}^{4+}$ -Ionen innerhalb der Nickelschichten. Diese Teilchen weisen jedoch keine Jahn-Teller-Aktivität auf, sodass die anfängliche Umwandlung des Gitters rückvollzogen wird [2.29].

Mit jeder Delithierung werden allerdings nicht nur vierwertige, sondern auch, begünstigt durch hohe Temperaturen, zweiwertige Nickelionen gebildet. In der oktaedrischen Anordnung betragen die Ionenradien von  $\text{Ni}^{3+}$  0,60 Å,  $\text{Ni}^{2+}$  0,70 Å und  $\text{Li}^+$  0,74 Å [2.30]. Infolge des geringen Größenunterschiedes der



beiden letztgenannten ist eine Eintragung von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen in die Lithiumschicht zur Ausfüllung der bei der Auslagerung entstandenen Leerstellen ohne merkliche Änderung der Gitterkonstanten möglich. Hierdurch wird die Beweglichkeit der Lithiumionen im Kathodenmaterial erheblich eingeschränkt, was letztendlich zu einer drastischen Abnahme der Kapazität führt. Im zyklischen Betrieb muss demzufolge ein Umlappen des Gitters vermieden werden, sodass maximal bis zu 0,15 Mol pro Strukturformeleinheit deinterkaliert werden dürfen. Wegen der geringen Stabilität der  $\text{Ni}^{3+}$ -Ionen ist zudem kein stöchiometrisch perfektes Metalloxid mithilfe der Festkörperreaktion herstellbar. Die aus dem Syntheseprozess tatsächlich hervorgehende Struktur mit der chemischen Formel  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  verfügt bei  $z > 1$  über einen lokalen Nickelüberschuss, wodurch zusätzlich  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen gebildet werden, die sich potenziell in die Lithiumschicht einlagern können. Analog zum Lithiumkobaltoxid besteht ebenso bei teilweise delithiiertem Lithiumnickeloxid die Gefahr einer von hohen Temperaturen angeregten Sauerstofffreisetzung im Elektrolyten nach der folgenden am Beispiel von  $\text{Li}_{0,5}\text{NiO}_2$  gezeigten Reaktion [2.22].



Demnach erfolgt im Vergleich zu Formel 10 gegenüber Lithiumkobaltoxid die eineinhalbfache Sauerstoffproduktion bei der Zersetzung der Struktur, was zu Problemen hinsichtlich der Anwendungssicherheit führen kann.

Im Umgang mit Lithiumnickeloxid stellt die durch Einatmen hervorgerufene krebserregende Wirkung eine weitere sicherheitstechnische Anforderung dar. Nichtsdestotrotz ist  $\text{LiNiO}_2$  dank des niedrigeren Marktpreises für Nickel sowie der sehr hohen, erreichbaren spezifischen Kapazität ein für zukünftige Batterieanwendungen vielversprechendes Kathodenmaterial. Dies betrifft vor allem die Automobilindustrie, welche die Zellhersteller zur Entwicklung nickelreicher Kathoden auffordert. Hierzu ist es jedoch unabdingbar eine deutlich verbesserte Stabilisierung der  $\text{Ni}^{3+}$ -Ionen im Hinblick auf Temperatur und Lithiierungsgrad zu erreichen. Im Abschnitt 2.4.4 wird erläutert, wie die Neigung des Metalloxids zur Phasenumwandlung durch gezielte Dotierung der Nickelschicht gehemmt werden kann, um somit für Langzeitanwendungen mehr als die 15% der theoretischen Kapazität auszunutzen und auch bei höheren Temperaturen einen sicheren Betrieb zu ermöglichen.

Neben Lithiumkobalt- und Lithiumnickeloxid wäre auch ein auf Mangan als Übergangsmetall basierendes Kathodenmaterial mit Schichtstruktur denkbar ( $\text{LiMnO}_2$ ). Allerdings weisen die  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen eine noch intensivere Jahn-Teller-Aktivität auf, weswegen der angestrebte Metallkomplex mit voneinander getrennten Ebenen in einer industrietechnisch bevorzugten Festkörperreaktion nicht hergestellt werden kann, da für diese Kalzinierungstemperaturen von bis zu 750 °C benötigt werden, sich jedoch bereits ab 150 °C eine Umwandlung in die Spinell-Phase vollzieht [2.30].

Im Folgenden wird auf Lithiummanganoxid mit Spinell-Struktur als Kathodenmaterial, welches eine dreidimensionale Ionendiffusion ermöglicht sowie Lithiumeisenphosphat mit Olivin-Struktur und eindimensionaler Diffusionsrichtung eingegangen.

## 2.4.2 Dreidimensionale Rahmenstruktur

### Lithiummanganoxid ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )

Die Spinell-Kristallstruktur von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  mit der Raumgruppe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  zeichnet sich besonders durch eine große inhärente Stabilität aus, die eine thermische Zersetzung des Materials bis zu sehr hohen Temperaturen verhindert und damit einen äußerst sicheren Betrieb zulässt. In Abbildung 2.8 ist das entsprechende Kristallschaubild dargestellt.

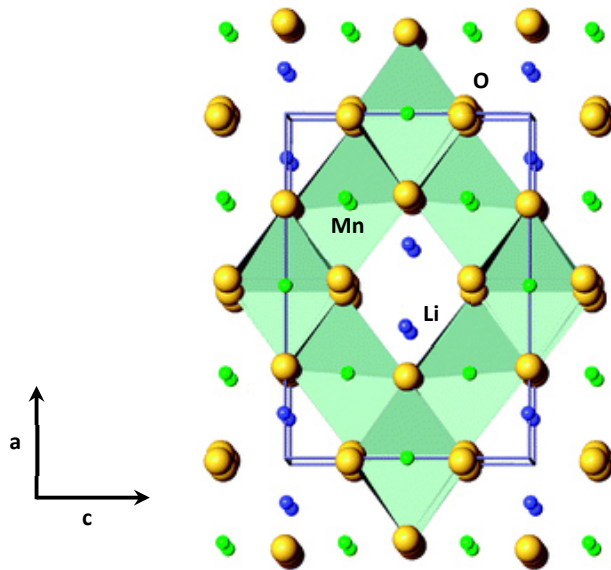
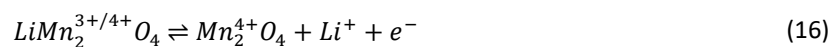


Abbildung 2.8: Spinell-Kristallstruktur von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  mit tetraedrischer Anordnung der Lithiumionen und Manganionen in oktaedrischer Phase; in leicht geänderter Form aus [2.31].

Die Lithiumionen sind im Kristall in tetraedrischer und die Manganionen in oktaedrischer Phase angeordnet [2.31]. Dank des Spinells ist eine dreidimensionale Diffusion der Lithiumionen möglich, wodurch die ionische Leitfähigkeit begünstigt wird. Während der Lithiierung und Delithiierung der Kathode läuft die folgende Redoxreaktion 16 ab.



Dadurch kann eine theoretische Kapazität von 148 Ah/kg erreicht werden, wobei lediglich die  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen elektrochemisch aktiv sind [2.32]. Das Elektrodenpotenzial liegt sehr hoch und weist, wie in Abbildung 2.11 ersichtlich, zwischen 3,95 V und 4,1 V einen flachen Potenzialverlauf auf. Hierdurch beträgt die tatsächliche, zur Verfügung stehende Kapazität immerhin noch 120 Ah/kg [2.32]. Gegenüber der Toxizität von Kobalt und Nickel weist Mangan den Vorteil auf biokompatibel und umweltverträglich zu sein. Außerdem liegt der Marktpreis für Mangan, aufgrund des großen Vorkommens, bei 4% von dem des Kobalts, sodass die Herstellungskosten der Kathode hinsichtlich der Rohstoffe bedeutend niedriger sind.

Trotz der hohen Potenziallage der Mangan-Spinell-Kathoden gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  werden bei deren Verwendung lediglich geringe Energiedichten erreicht, da die dreidimensionale Rahmenstruktur, in Bezug auf die Masse, nur eine vergleichsweise niedrige Anzahl an Lithiumionen zu beherbergen im Stande ist. Ein noch weitaus schwerwiegenderes Problem ist die unzureichende chemische Stabilität des Metalloids

im Elektrolyten. Wegen der reversiblen, in Formel 17 beschriebenen Redoxreaktion kommt es zur Bildung von  $Mn^{2+}$ -Ionen, die im Elektrolyten in Lösung gehen und sich an der Anode anlagern, wodurch eine merkliche Abnahme der zyklischen Kapazität zu verzeichnen ist [2.33].



Mithilfe von Oberflächenbeschichtungen oder einer Dotierung durch Kobalt, Chrom, Nickel, Eisen oder Aluminium [2.34] besteht die Möglichkeit die Jan-Teller-Aktivität der  $Mn^{3+}$ -Ionen in einem bestimmten Umfang zu unterdrücken und somit, unter Hinnahme der Komplexitätssteigerung des Herstellungsprozesses, die Oberflächenstabilität des Metalloxids zu verbessern.

### 2.4.3 Eindimensionale Röhrenstruktur

#### Lithiumeisenphosphat ( $LiFePO_4$ )

Die in Abbildung 2.9 aufgezeigte Olivin-Struktur des Lithiumeisenphosphats mit der Raumgruppe  $Pnma$  weist betreffs der Gitterfestigkeit eine hervorragende Stabilität auf. Auch bei sehr hohen Temperaturen und Umladungsvorgängen mit großer Stromdichte ist die kapazitätsbezogene Degradation gering, sodass Batteriezellen dieses Kathodentyps über eine hohe anwendungstechnische Sicherheit und eine entsprechend lange, zyklische sowie kalendarische, Lebensdauer verfügen. Im Kristallgitter sind die Oxidionen hexagonal strukturiert. Mit diesen ordnen sich die Eisenionen zu Oktaedern, die in Zick-Zack-Form in abwechselnden Grundebenen von den tetraedrisch angeordneten Phosphatgruppen ( $PO_4$ ) überbrückt werden. Dabei teilt sich jedes  $FeO_4$ -Oktaeder die Ecken mit sechs  $PO_4$ -Tetraedern beziehungsweise jedes  $PO_4$ -Tetraeder mit vier  $FeO_4$ -Oktaedern. Die starken kovalenten Bindungen zwischen den  $O^{2-}$ - und den  $P^{5+}$ -Ionen sind für die Bildung des tetraedrischen Polyanions  $PO_4^{3-}$  verantwortlich, welches die bereits erwähnte Stabilität hervorruft.

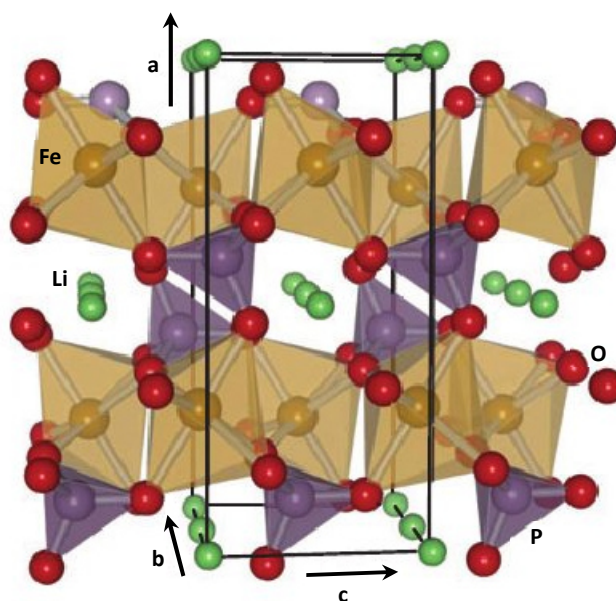


Abbildung 2.9: Olivine Kristallstruktur von  $LiFePO_4$  mit  $PO_4$ -Tetraedern und  $FeO_4$ -Oktaedern; in leicht abgewandelter Form aus [2.35].

Die feste Bindung des Oxids an Phosphor und Eisen begrenzt jedoch demgegenüber die elektrochemische Reaktionskinetik, sodass, neben der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit von  $10^{-9}$  S/cm [2.35] (die von Lithiumkobaltoxid beträgt  $10^{-3}$  S/cm [2.16]), das Diffusionsvermögen der Lithiumionen, deren Bewegung im Metalloxid lediglich eindimensional entlang der b-Achse stattfindet, eingeschränkt ist. Das Elektrodenpotenzial der Lithiumeisenphosphatkathode liegt bei 3,4 V gegen  $\text{Li/Li}^+$  und weist wegen der niedrigen Redoxenergie von  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  einen sehr flachen, in Abbildung 2.11 dargestellten Entladekurvenverlauf auf. Aus diesem Grund kann die theoretische Kapazität von 170 Ah/kg zu über 90% ausgenutzt werden und beträgt im Anwendungsfall zirka 160 Ah/kg [2.35]. Besondere Vorteile bei der Verwendung dieser Kathodenart sind die hohe Verfügbarkeit und die damit einhergehend niedrigen Bezugskosten, die geringe Toxizität sowie die hohe Umweltverträglichkeit der eingesetzten Rohstoffe. Während der Delithiierung des Metalloxids wird das Eisenion zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert, wodurch der Heterosit  $\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4^{3-}$  entsteht, welcher mit dem lithiierten Ausgangsmaterial isostrukturell ist. An der Phasengrenze zwischen  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{FePO}_4$  ist keine Lithiumionendiffusion möglich, was sich zusätzlich negativ auf die erreichbare Entladerate auswirkt [2.36]. Da jedoch bei der Lithiumeinlagerung und -auslagerung nur eine sehr geringe Ausdehnung ohne das Hervorrufen einer wesentlichen Materials Spannung auftritt und die verwendeten Aktivmaterialien wenige Reaktivität zeigen, ist die Gitterstruktur mechanisch, thermisch und chemisch äußerst stabil, weswegen eine Nanostrukturierung von Lithiumeisenphosphat sinnvoll ist, da hierdurch die Diffusionswege maßgeblich verkürzt und somit die Leitfähigkeit der Kathode verbessert werden kann.

#### 2.4.4 Dotierung der Übergangsmetallschichten im Kathodenmaterial

Unter den bisher vorgestellten Kathodenmaterialien weist ein jedes spezifische Unzulänglichkeiten auf, deren Abwendung, beispielsweise durch Nanostrukturierung, Oberflächenbeschichtung oder Dotierung, das Ziel der aktuellen Forschung ist. In Abbildung 2.10 sind verschiedene, ausgewählte Materialien anhand der spezifischen Kapazität und Potenziallage gegen  $\text{Li/Li}^+$  dargestellt.

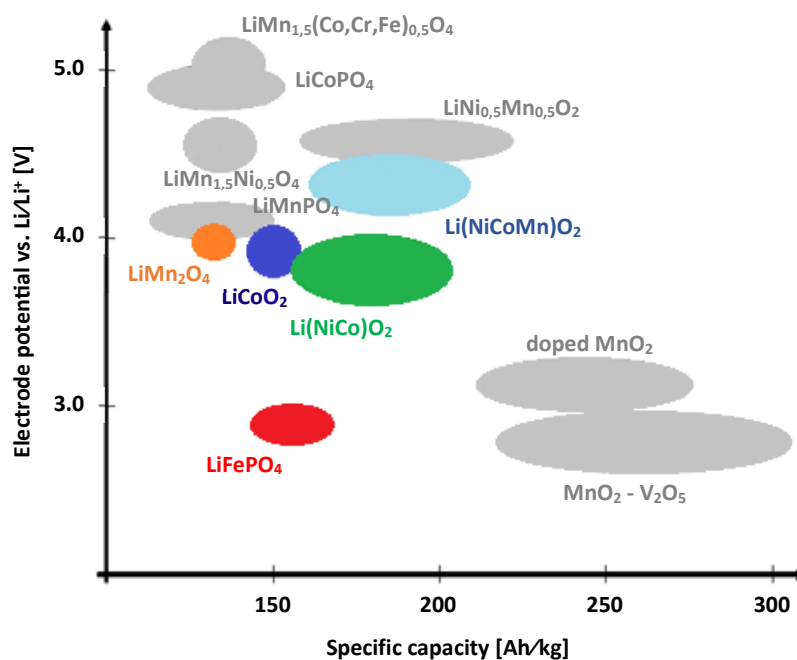


Abbildung 2.10: Energiedichtewolken von Kathodenmaterialien mit und ohne Dotierung; eigene Darstellung mittels der Daten aus [2.37].

Es ist deutlich erkennbar, dass die grundlegenden Metalloxide  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$  durch Dotierung mit anderen Elementen nicht nur im Hinblick auf Gitterstrukturstabilität, sondern auch Potenziallage und Kapazität entscheidend verbessert werden können. Das Einbringen von Fremdstoffen in die Kristallmatrix erfolgt meist mit den anderen, gleichermaßen als Basismaterial Verwendung findenden Übergangsmetallen Kobalt, Nickel, Mangan und Eisen. Unter den dargestellten Wirtsstrukturen zur potenziellen Anwendung in Lithiumionenbatterien ist lediglich ein geringer Teil bis zur industrietechnischen Herstellungsreife erforscht. Neben den oben genannten sind dies außerdem  $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$  [2.38] und vor allem  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  sowie  $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$  [2.38]. Zum Vergleich der elektrischen Leistungsfähigkeit werden die Endladekurven dieser Kathodenmaterialien, deren Energiedichtewolken in Abbildung 2.10 farblich hervorgehoben sind, mithilfe der Abbildung 2.11 gegenübergestellt.

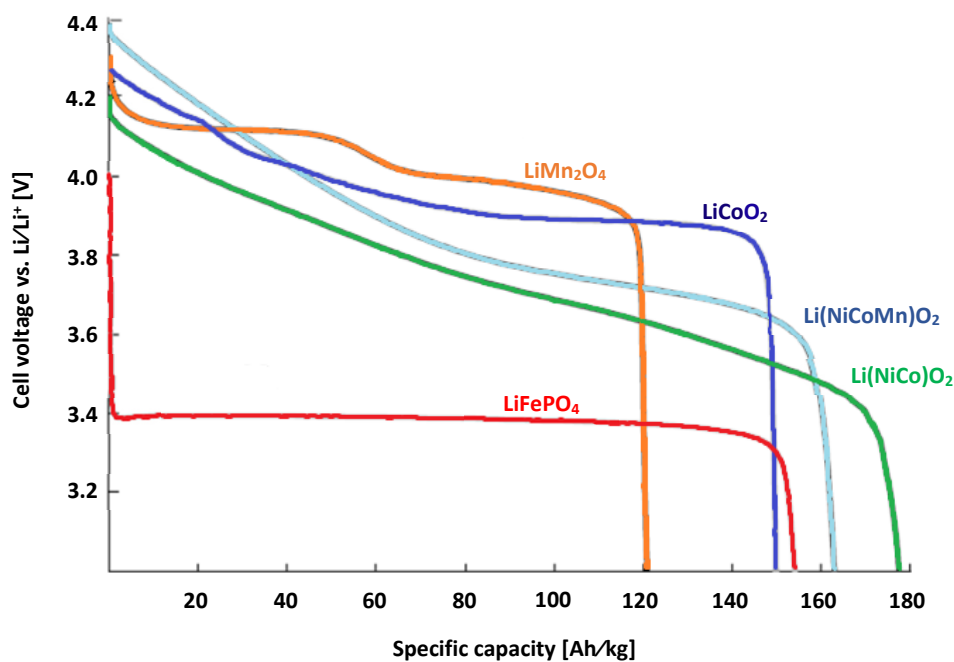


Abbildung 2.11: Entladekurven von erprobten Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien; eigene Darstellung anhand der Daten aus [2.39].

In den vorherigen Abschnitten 2.3.2 und 2.4.3 wird bereits auf das hohe Potenzialniveau des Spannungsplateaus von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  beziehungsweise den außerordentlich flachen Potenzialverlauf von  $\text{LiFePO}_4$  eingegangen.  $\text{LiCoO}_2$  zeigt im hinteren Entladebereich, also im zunehmend lithiierten Zustand, ebenfalls eine solche Eigenschaft. Durch eine Dotierung der Kobaltschichten mit Nickel kann ein Synergieeffekt ausgenutzt werden, bei welchem die vorteilhafte Kombination der Strukturstabilität von  $\text{LiCoO}_2$  zum einen und der hohen spezifischen Kapazität von  $\text{LiNiO}_2$  zum anderen erfolgt. Mithilfe des zusätzlichen Einbringens von Mangan in diese Struktur besteht zudem die Möglichkeit das Potenzialniveau zu erhöhen, jedoch nicht ohne einhergehende Verringerung der Kapazität. Lithiumnickeloxid ist aufgrund der unzureichenden Zyklenfestigkeit nicht gesondert aufgeführt.

Da Metalloxide, die eine geschichtete Kristallstruktur ausbilden, unter Abwägung der zuvor zusammengefassten Anforderungen an Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien und Berücksichtigung des derzeitigen Entwicklungsstandes, vor allem für die Anwendung im Bereich der Elektromobilität entscheidende Vorzüge aufweisen, wird im Folgenden der vorab erwähnte Synergieeffekt beleuchtet. Jedes eine Schichtstruktur ausbildende Kathodenmaterial besitzt charakteristische Vorteile, deren Zusammenführung die Herausforderung der Batterieforschung ist. Mithilfe des in Abbildung 2.12 gezeigten Dreiecks ist dies in übersichtlicher Weise dargestellt.

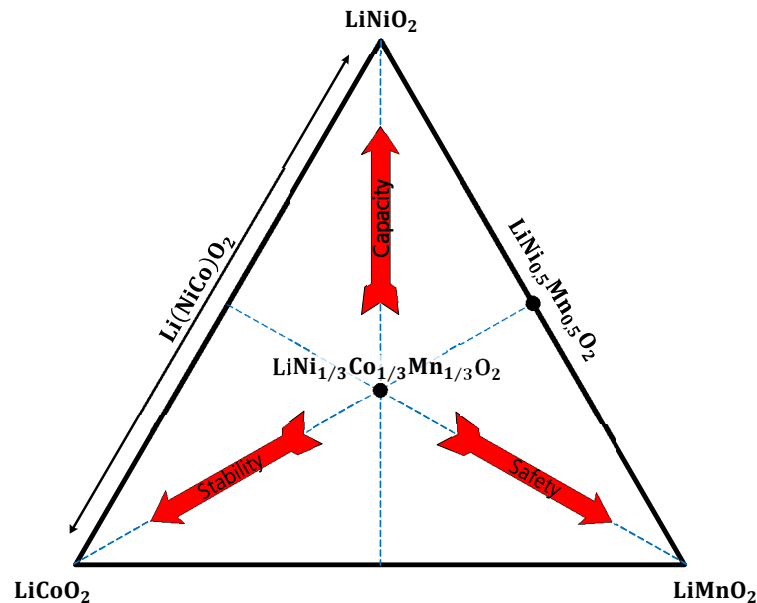


Abbildung 2.12: Synergieeffekt der eine geschichtete Kristallstruktur ausbildenden Kathodenmaterialien; eigene Darstellung nach [2.40].

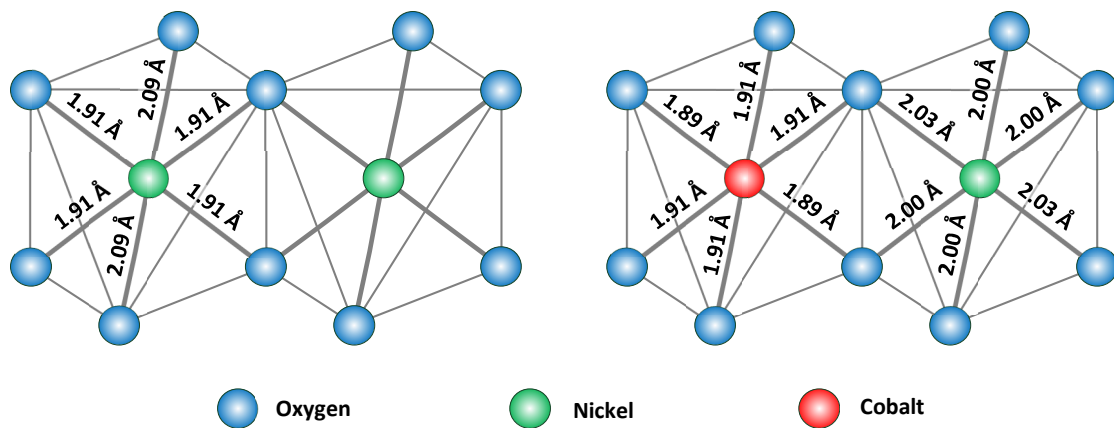
Als Schlüsselwörter stehen die Begriffe Kapazität, Strukturstabilität und Sicherheit im Zentrum des Synergiedreiecks. Das Material, welches diese Kriterien theoretisch in bester Weise erfüllen müsste, ist  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ . Lediglich genau am Mittelpunkt zwischen Lithiumnickel- und Lithiummanganoxid existiert zudem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$  mit der stabilen Ladungsverteilung  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$  [2.41]. Zwischen Lithiumkobalt- und Lithiummanganoxid kann nach derzeitigem Kenntnisstand kein stabiles Einphasengebiet synthetisiert werden [2.41]. Im Gegensatz dazu ist das Zusammenführen von Nickel und Kobalt in den Übergangsmetallschichten in jedem beliebigen Verhältnis möglich, ohne dass es zur Bildung elektrochemisch inaktiver Bereiche kommt. Aufgrund der Relevanz für Automobilindustrie wird nachfolgend das synergetische Potenzial von  $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$  als Basiskathodenaktivmaterial erläutert.

### Lithiumnickelkobaltoxid ( $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ )

Entsprechend den größeren Gitterabständen von Lithiumnickoxid gegenüber Lithiumkobaltoxid verringern sich die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  im hexagonalen Kristallsystem mit steigenden Kobaltgehalt. Bei einer stöchiometrischen Gleichheit mit der chemischen Formel  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$  beträgt  $a$  2,850 Å und  $c$  14,123 Å [2.42]. Für eine Konstellation von  $\text{LiNi}_{0,82}\text{Co}_{0,18}\text{O}_2$  wird mit einer Potenziallage gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  von 3,7 V und einer spezifischen Kapazität von zirka 180 Ah/kg die höchste Energiedichte erreicht [2.43]. Die Zellspannung fällt während der Entladung über den gesamten Bereich beinahe linear von 4,15 V auf 3,45 V ab, was zwar eine vergleichsweise exakte Bestimmung des Ladezustands ermöglicht, jedoch bei spannungssensitiven Anwendungen zu einer unvollständigen Ausnutzung der Kapazität führt.

Die größten, mit der Verwendung des Basismaterials  $\text{LiNiO}_2$  einhergehenden Hindernisse sind der  $\text{Ni}^{2+}$ -Eintrag in die Lithiumschicht sowie die doppelte Phasenumwandlung während der Delithiierung. Der messbare Nickelionengehalt an den eigentlichen Lithiumgitterstellen verringert sich im Zusammenhang mit einem höheren Dotierungsgrad von Kobalt im Lithiumnickeloxid. Ab  $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$  kann die Existenz von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen nicht mehr gezeigt werden [2.44]. Des Weiteren durchläuft das Kristallgitter, trotz der auftretenden Veränderung der Gitterkonstanten bei den Umladungsvorgängen, weder eine

Phasenumwandlung noch eine Änderung des Interkalationsmechanismus [2.44]. Somit bewirkt die Kobaltdotierung eine Unterdrückung der Jahn-Teller-Aktivität der  $\text{Ni}^{3+}$ -Ionen. Aufgrund der Elektronenkonfiguration liegen diese ohne das Einbringen von Fremdstoffen ursprünglich im Low-Spin-Zustand vor. Das magnetische Moment der Nickelteilchen beträgt in  $\text{LiNiO}_2$   $1,2 \mu_B$ , für  $\text{LiCoO}_2$  ist dagegen kein Moment messbar. Bei einer stöchiometrischen Gleichheit ( $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ ) in der Übergangsmetallschicht steigt der Wert für Nickel auf  $1,7 \mu_B$  und der für Kobalt auf  $0,5 \mu_B$  [2.40]. Obwohl es zu einer Erhöhung des magnetischen Moments kommt, sind diese weiterhin auf zu niedrigem Niveau, als dass von einem Übergang der  $\text{Ni}^{3+}$ -Ionen in den von Jahn-Teller-Aktivität nicht betroffenen High-Spin-Zustand ausgegangen werden kann. Vielmehr deutet die Momententfaltung der  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen auf einen Ladungstransfer von den Kobalt- auf die Nickelteilchen hin [2.40]. Dieser ermöglicht eine Orbitalneubesetzung mit Elektronen, wobei das für die Gitterverzerrung verantwortliche Orbital nicht mehr belegt wird. In Abbildung 2.13 wird dargestellt, wie sich der erläuterte Vorgang auf die Bindungslängen zwischen der Übergangsmetall- und Oxidschicht auswirkt.



**Abbildung 2.13:** Veränderung der Bindungslänge zwischen den Übergangsmetall- und Sauerstoffteilchen durch Kobaltdotierung von  $\text{LiNiO}_2$ ; eigene Darstellung mit Daten aus [2.26] und [2.40]. Die links dargestellte, deutliche Verzerrung der Oktaeder in  $\text{LiNiO}_2$  wird mithilfe des Eintrags von Kobaltteilchen merklich verringert. Die sichtbaren Kanten des Oktaeders werden durch die dünnen und die verborgenen Übergangsmetall-Oxid-Bindungen mittels der starken Linien angezeigt.

Während die beiden, von Jahn-Teller-Verformung betroffenen Oktaederbindungen zwischen Nickel und Sauerstoff durch die Anwesenheit von benachbarten Kobaltatomen deutlich verkürzt werden, verlängern sich die übrigen vier Bindungen, sodass infolgedessen ein annäherungsweise gleichförmiges Gitter entsteht, welches keine Tendenz zur Phasenumwandlung zeigt. Demgegenüber kommt es strukturell in den Kobaltoktaedern zu einer leichten Asymmetrie durch die Verschiebung zweier Sauerstoffatome, was mit dem auftretenden magnetischen Moment im Einvernehmen steht.

Wegen des Einbringens eines zweiten Elementes in die Übergangsmetallschicht verkompliziert sich der Herstellungsprozess des Kathodenmaterials, da die Unterdrückung der Jahn-Teller-Aktivität nur unter der Voraussetzung der gleichmäßigen Verteilung von Nickel und Kobalt bewirkt werden kann. In kobaltfreien Bereichen fände indessen weiterhin eine Phasenumwandlung statt, sodass aufgrund der Degradationseffekten von  $\text{LiNiO}_2$  beständig elektrochemisch inaktive Gebiete entstünden. Nichtsdestotrotz treten auch bei mit  $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$  als Kathodenmaterial gefertigten Zellen Kapazitätsverluste durch Zyklisierung und Lagerung auf. Diese werden jedoch nicht von der Zersetzung der Gitterstruktur, sondern vornehmlich durch das fortwährende Anwachsen der Grenzflächenschichten zwischen Metalloxid und Elektrolyt hervorgerufen [2.40]. Dadurch erfolgt die Vergrößerung des Ladungsübergangswiderstandes und somit der zellinternen Impedanz [2.45]. Die sicherheits- und leistungstechnische Voraussetzung für den Gebrauch als Kathodenmaterial für Traktionsbatterien ist, neben der Stabilisierung des



internen Zellwiderstandes, die Verbesserung der Temperaturfestigkeit der Gitterstruktur. Diesem Mangel kann entweder durch die Verkleinerung der Oberfläche des Kathodenmaterials mithilfe großer und sphärischer Partikel oder mit einer Kristallstruktur, die zur Stabilisierung der Oberflächenreaktivität führt, entgegengewirkt werden. Letzteres wird mithilfe einer zusätzlichen Dotierung der Nickel-Kobalt-Schicht mit einem Nicht-Übergangsmetall, hauptsächlich Mangan ( $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ ) beziehungsweise Aluminium ( $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ ), erreicht.

Lithiumnickelkobaltmanganoxid kombiniert die stabile Struktur von Lithiumkobaltoxid, die hohe Kapazität von Lithiumnickeloxid und die thermische sowie elektrochemische Stabilität von Lithiummanganoxid. Bei voller Beladung liegen die Ionen  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$  vor, wobei Nickel und Kobalt die aktiven Komponenten darstellen. Die maximal mögliche spezifische Kapazität beträgt dabei 278 Ah/kg [2.46]. Für einen stabilen Betrieb dieses Kathodenmaterials muss ein Drittel der Lithiumionen in der Struktur verbleiben, da sich diese ansonsten zersetzt, weswegen die maximale Kapazität tatsächlich bei 183 Ah/kg liegt und in der Praxis 150 Ah/kg erreicht werden [2.46]. In der stöchiometrischen Standardzusammensetzung  $\text{Li}_{1,00}\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$  weist die Kathode eine Volumenausdehnung zwischen dem delithiierte und lithiierten Zustand von zirka 2% auf und ist bis zu 55 °C temperaturbetriebsfest [2.47]. Im Hinblick auf eine Kostenreduzierung beim Rohstoffeinkauf sowie einer Maximierung der erreichbaren Kapazität wird der Nickel- zu Lasten des Kobaltanteils im Rahmen der gegenwärtigen Forschungsaktivitäten fortwährend reduziert. Das Ziel ist die Markteinführung von  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ , wobei in besonderem Maß hierfür eine präzise Zustandskenntnis des Aktivmaterials erforderlich ist, um eine rasche Degradation und Zersetzung der Kathode durch ungünstige Betriebsfenster zu vermeiden.

Als alternatives Dotierungselement ist außerdem besonders Aluminium sowohl wegen der geringen molaren Masse als auch der niedrigen Materialkosten geeignet. Die stöchiometrische Verteilung zwischen Nickel, Kobalt und Aluminium ist dabei für die Verbesserung der Materialeigenschaften entscheidend. Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid wird vor allem in der Standardstöchiometrie  $\text{Li}_{1,00}\text{Ni}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  eingesetzt, wobei die Aluminiumdotierung zu einer Stabilisierung der Kristallstruktur führt. Dadurch wird eine hohe Zyklenfestigkeit bewerkstelligt und die stabile Ladungstransferimpedanz ist für die Unterdrückung des Zellinnenwiderstandanstiegs und die geringe kalendarische Alterung verantwortlich. Das Aktivmaterial erreicht eine sehr hohe maximale Startkapazität von 200 Ah/kg beziehungsweise 160 Ah/kg im praktischen Einsatz [2.48] und ist folglich besonders für Elektromobilitätsanwendungen geeignet. Hohe Kapazitätsabnahmen sind vor allem während des ersten Umladezyklus sowie bei erhöhten Temperaturen, stärker als bei Lithiumnickelkobaltmanganoxid, feststellbar. Dabei ist das Herauslösen von Sauerstoffatomen aus der Struktur der Hauptdegradationsgrund. Da das eingebrachte Aluminium als Dotierungsfremdmaterial elektrochemisch inaktiv ist, würde ein übermäßiger Eintrag das Absenken der Anfangskapazität bewirken. Während bis zu einem Anteil von 5% lediglich ein geringer Kapazitätsverlust zu verzeichnen ist, beträgt dieser bei 10% zirka 5 Ah/kg [2.49]. Im Falle einer noch höheren Dotierung bilden sich Bereiche mit inhomogener Aluminiumverteilung, die aufgrund der Besetzung der Zwischengitterplätze der (Ni–O)-Bindungen mit einer verzögerten Diffusion der Lithiumionen einhergehen [2.50]. Demgegenüber können die Erhöhung des Ladungsträgerübergangswiderstandes sowie die thermisch begünstigte Elektrolytoxidation nur mit einem ausreichenden Verhältnis an Aluminiumatomen unterdrückt werden, weswegen eine Dotierung mit 5% das Mindestmaß darstellt, um merkliche Verbesserungen zu erzielen.

Aluminium verbleibt im Metalloxydkomplex stets als  $\text{Al}^{3+}$  im trivalenten Zustand, sodass nicht nur das Übergangsmetall, sondern auch die Sauerstoffatome in geringem Umfang während der Delithiierung oxidiert werden und als  $\text{O}^-$ -Ionen vorliegen [2.50]. Hierdurch verringert sich die durchschnittliche Ladungszahl der Nickelionen und einhergehend deren Oxidationspotenzial, was infolgedessen zu einer



herabgesetzten Reaktivität mit dem Elektrolyten führt. Eine weitere Eigenschaft, die eine erhöhte zellinterne Leitfähigkeit hervorruft, ist, dass die Aluminiumoxid-Bindungen in ihrer Beschaffenheit ionischer sind als diejenigen zwischen Kobalt und Sauerstoff [2.51]. Folglich weisen die (Ni–O)-Bindungen einen verstärkt kovalenten, die (Li–O)-Bindungen hingegen erhöht ionischen Charakter auf, wodurch die Beweglichkeit der Lithiumionen insgesamt gesteigert wird. Die Stabilität eines Kristallgitters wird durch dessen Gitterenergie bestimmt, die für einen überwiegenden Anteil nichtkovalenter Bindungen für ein Ionenpaar  $E_{IP}$  nach dem Coulomb'schen Gesetz in Abhängigkeit zum Ionenabstand  $d_0$  und der Ladungszahl  $z$  nach Formel 18 berechnet werden kann.

$$E_{IP} = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{z^2 \cdot e^2}{d_0} \quad (18)$$

Hierbei ist  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante und  $e$  die Elementarladung. Wie soeben erläutert koexistieren in Metalloxiden kovalente und ionische Bindungen. Der Anteil der ersteren steigt für Elemente mit höherer Ordnungszahl, sodass für Kathodenmaterialien die Punktladungsbetrachtung nach Coulomb in erster Näherung gilt. Um vom Ionenpaar auf die Bindungsenergie eines Ions im Kristallgitter  $E_{IG}$  schließen zu können, wird die Madelung-Konstante  $\alpha$  eingeführt, die den Strukturtyp in Bezug auf die Anzahl und den Abstand der umgebenden Gitterbestandteile abbildet.

$$E_{IG} = \alpha \cdot E_{IP} \quad (19)$$

Im konkreten Fall des Kathodenaktivmaterials beträgt  $\alpha$  ungefähr 7,166 [2.52]. Tatsächlich sind Ionen jedoch keine idealen Punktladungen, weswegen es bei einer zu starken Annäherung der Teilchen zu einer Überlagerung der Elektronenschalen kommt, was wiederum zu einem gegenseitigen Abstoßen führt. Das Maß für die Kompressibilität eines Gitters wird durch den experimentell zu bestimmenden Born-Exponenten  $n$  ausgedrückt, der für vergleichbare Typen bei  $n = 9,1$  liegt [2.53]. Mithilfe der Born-Landé-Gleichung, die in Formel 20 aufgeführt ist, kann nun eine realistischere Berechnung der Gitterenergie  $E_{IG\_B}$  durch die Berücksichtigung der Abstoßungskräfte vorgenommen werden. Zur Auswertung der Bindungsenergie einer bestimmten Stoffmenge, wird die Avogadro-Konstante  $N_A$ , die die Teilchenanzahl in einem Mol angibt, eingefügt. Außerdem wird zwischen der Ladungszahl der beteiligten Kationen  $z^+$  und Anionen  $z^-$  unterschieden.

$$E_{IG\_B} = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{N_A \cdot \alpha \cdot z^+ \cdot z^- \cdot e^2}{d_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (20)$$

Bei der Alterungsbetrachtung von Elektroden ist es wichtig die genauen Charakteristika der Kristallgitter zu kennen, um Kapazitätsverluste bei bestimmten Zustandsparametern einer Schädigung der Wirtsstruktur zuordnen zu können. In Abschnitt 2.7 wird die Degradation von Lithiumionenbatterien im Hinblick auf zellinterne Prozesse und gesamtbatteriebezogene Auswirkungen recherchiert. Aus dem Gesichtspunkt der Strukturstabilität von Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid bewirkt das Einbringen von Aluminium in die Übergangsmetallschicht neben den Aspekten der Leistungsfähigkeit auch eine Verbesserung hinsichtlich der Sicherheit im zyklischen Betrieb und im Umgang mit hohen Temperaturen. Die Ladungszahl der  $Al^{3+}$ -Ionen bleibt, wie oben bereits erwähnt, während der Umladungsvorgänge unverändert. Da die Nickelionen im Metallkomplex nicht über den tetravalenten Zustand hinaus oxidiert werden können, erfolgt somit eine Begrenzung der entnehmbaren Lithiumionen, sodass die Zelle vor Über- beziehungsweise Tiefentladung geschützt ist [2.51].

Mithilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie können endotherme und exotherme Reaktionen eines Materials beim Erhitzen festgestellt werden. Ein wesentliches Problem bei der Verwendung von Lithiumnickeloxid ist die in Formel 15 beschriebene, exotherme Sauerstofffreisetzung während der thermischen Zersetzung der Gitterstruktur der  $\text{Ni}^{4+}$ -Ionen. Tritt dieser Prozess im Grundmaterial  $\text{LiNiO}_2$  bereits bei einer Temperatur von 200 °C [2.24] auf, kann die Reaktion mithilfe einer Kobaltdotierung bis zu 222 °C [2.51] hinausgezögert werden. Das zusätzliche Einbringen von Aluminium verzögert dies um weitere 7 K, wobei ferner die Intensität der Sauerstofffreisetzung deutlich reduziert ist [2.51].

Mit Graphit beziehungsweise Lithiumtitanat als Standardanodenmaterial und Lithiumkobaltoxid oder Lithiumnickelkobaltmanganoxid beziehungsweise -aluminiumoxid auf der Kathodenseite existiert somit eine Vielzahl an möglichen, dem jeweiligen Einsatzzweck angepasste Elektrodenpaarkombinationen. Für den zusammenfassenden Überblick werden in Tabelle 2.1 die wichtigsten Kathodenmaterialien mit ihren wesentlichen Eigenschaften aufgelistet [2.6].

**Tabelle 2.1:** Übersicht ausgewählter Kathodenmaterialien; der Gesamtenergieinhalt einer Zelle ergibt sich aus der gewichts- beziehungsweise volumenbezogenen Fähigkeit des Wirtsmaterials Lithiumionen zu speichern sowie der Potenzialdifferenz aus den beiden Elektrodenpotenzialniveaus.

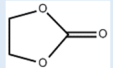
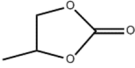
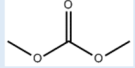
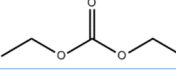
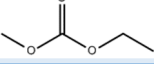
Kathodenmaterial	Theoretische / nutzbare Kapazität [Ah/kg]	Spannung gegen $\text{Li/Li}^+$ [V]	Bemerkung
<b>Schichtstruktur (Natriumchlorid-Typ) mit Raumgruppe R3m</b>			
<i>Problem: Thermisches Durchgehen bei Überladung</i>			
$\text{LiCoO}_2$	273 / 140	3,9	hohe Entwicklungsstufe; teure Herstellung
$\text{LiNiO}_2$	274 / 180	3,6	hohe Kapazität; instabile Struktur
$\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$	270 / 150-180	3,8	günstige Rohstoffe; stabile Struktur
$\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$	250 / 180	3,7	struktur- und temperaturstabil
<b>Spinell-Struktur mit Raumgruppe Fd3m</b>			
<i>Problem: Geringe chemische Stabilität</i>			
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	148 / 130	4,1	günstige Rohstoffe; instabile Struktur
$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	146 / 130	4,7	hohe Spannung; temperaturempfindlich
<b>Olivin-Struktur mit Raumgruppe Pnma</b>			
<i>Problem: Geringe ionische und elektrische Leitfähigkeit</i>			
$\text{LiFePO}_4$	170 / 160	3,45	sicher, günstig; geringe Spannung

Als Standardkathodenmaterial vor allem für die Traktion von Elektrofahrzeugen dient sehr oft Lithiumnickelkobaltmanganoxid in einer ausgeglichenen stöchiometrischen Zusammensetzung von  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ . Entsprechend der momentanen Entwicklungen werden fortwährend nickelreichere Kathoden mit einer Zusammensetzung von  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$  oder sogar unlängst  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$  funktionalisiert. Mit  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  steht ein weiteres Aktivmaterial zur Verfügung, mit welchem die Kriterien zur Herstellung eines leistungs- und wirtschaftlich wettbewerbsfähigen sowie umweltverträglichen Energiespeichers erfüllt werden können.

## 2.5 Elektrolyt

Um die Ladungsträger im Inneren der Zelle zwischen den Elektroden während der Umladevorgänge zu transportieren und somit den Ladungskreislauf zu schließen, sind Anode und Kathode bei Lithiumionenbatteriezellen, räumlich durch einen Separator getrennt, mit denselben Elektrolyten getränkt. Dieser besteht aus einem Leitsalz, verschiedenen Lösungsmitteln sowie zusätzlichen Additiven und weist eine hohe ionische Leitfähigkeit über einen großen Temperaturbereich auf. Außerdem muss eine hinreichende Langzeitstabilität und reduktive sowie oxidative elektrochemische Stabilität und eine Kompatibilität mit den verwendeten Aktiv- und Inaktivmaterialien gewährleistet sein. Weitere wichtige Eigenschaften sind das Sicherheitsverhalten bei nicht in den Spezifikationsgrenzen liegenden Potenzialniveaus und Temperaturen, die Herstellungskosten, die Toxizität sowie die Umweltfreundlichkeit. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit wird zumeist ein Flüssigelektrolyt verwendet, in neueren Entwicklungen zur Festkörperbatterie stehen auch Polymer- beziehungsweise Gel-Elektrolyte im Fokus. Die enthaltenen Lösungsmittel sind polare und aprotische Ether oder Ester wie Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Kohlensäuredimethylester (DMC), Kohlensäurediethylester (DEC) oder Kohlensäureethylmethylester (EMC). Als wichtige Anforderungen stehen die hohe dielektrische Leitfähigkeit zur Aufnahme des Leitsalzes, die niedrige Viskosität zur Verbesserung des Ionentransportes, der niedrige Schmelzpunkt für eine Sicherstellung der Funktionalität bei tiefen Temperaturen, der hohe Siede- und Flammpunkt zur Ermöglichung eines sicheren Betriebs bei hohen internen sowie externen Belastungen und das inerte Verhalten gegenüber weiteren Zellbestandteilen für eine geringe kalendarische Alterung. Da kein bekannter Kohlenwasserstoff in Stande ist diese mannigfaltigen Anforderung alleinig zu erfüllen, besteht jeder Elektrolyt aus einem Lösungsmittelgemisch. Vor allem dielektrische Leitfähigkeit und Viskosität stehen konträr zueinander. Beispielsweise ist Ethylencarbonat inert sowohl gegenüber der Anode als auch Kathode, besitzt eine gute Leitfähigkeit sowie hohe Permittivität und stabilisiert den Aufbau der Schutzschicht auf Anode (siehe nachfolgender Abschnitt 2.6). Andererseits besteht jedoch ein hoher Schmelzpunkt, sodass bei Raumtemperatur ein fester Aggregatzustand vorliegt. Durch die Hinzugabe von Kohlensäuredimethylester, Kohlensäurediethylester oder Kohlensäureethylmethylester kann eine ionische Leitfähigkeit auch bei niedrigen Temperaturen erreicht werden. Mit nicht am elektrochemischen Umladungsprozess beteiligten Additiven wird der Flammpunkt des Gemisches herabgesetzt beziehungsweise die Entflammbarkeit gemindert und außerdem die stabile Bildung der Elektroden Schutzschichten optimiert. In Tabelle 2.2 sind die genannten Lösungsmittel sowie deren bedeutendsten Eigenschaften aufgeführt.

Tabelle 2.2: Die wichtigsten Elektrolytlösungsmittel aus der Gruppe der zyklischen und nichtzyklischen Ester; nach [2.54].

Löse- mittel	Struktur- formel	rel. Per- mittivität	Viskosi- tät [Pa·s]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Schmelz- temp. [°C]	Siede- punkt [°C]	Flamm- punkt [°C]
EC		89,78	19	1,321	36,4	248	160
PC		64,92	25,3	1,200	-48,8	242	132
DMC		3,11	5,9	1,063	4,6	91	18
DEC		2,81	7,5	0,969	-74,3	126	31
EMC		2,96	6,5	1,006	-53,0	110	0

Neben den Lösungsmitteln ist das Leitsalz die entscheidende Komponente für die Funktionalisierung des Elektrolyten. Hierbei ist eine gute Löslichkeit und hohe Ionenbeweglichkeit entscheidend. Überdies sollte weder eine Toxizität bestehen noch eine thermische Reaktion mit dem Lösungsmittel auftreten. Besonders Anionen mit einer einheitlich verteilten negativen Ladung führen aufgrund der geringen Anziehungskraft gegenüber den Lithiumkationen zu einer verbesserten Ladungsträgerdiffusion. Das hauptsächlich eingesetzte Leitsalz ist Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) mit einer elektrochemischen Stabilität bis 5,0 V gegen  $\text{Li/Li}^+$  [2.54] und einer sehr guten Leitfähigkeit. Zusätzlich wird ein anodisches Auflösen des Aluminiumstromkollektors unterbunden und der Schutzschichtaufbau an der Anode unterstützt. Nachteilig sind hingegen die chemische und thermische Instabilität. Eine temperaturbedingte Zersetzung tritt ab zirka 80 °C auf und bereits ab Raumtemperatur wird Gleichgewicht der in Formel 21 aufgeführten Dissoziation unter Ausfall des Produktes nach rechts verschoben [2.54].



Bedingt durch das stark hygroskopische Verhalten, welches sich gleichwohl sehr positiv auf die Leitfähigkeit auswirkt, tritt bei geringsten Spuren von Wasser eine Zersetzung der Verbindung ein, sodass hohe Anforderungen an die Produktion und Dichtheit der Zellen gestellt sind. Weitere relevante Leitsalze sind Lithiumtetrafluoroborat ( $\text{LiBF}_4$ ), was hohe Ionenmobilität ermöglicht, jedoch wegen der schlechten Dissoziierbarkeit eine gegenüber  $\text{LiPF}_6$  geringere Leitfähigkeit besitzt und Lithiumhexafluoroarsenat ( $\text{LiAsF}_6$ ), mit dem die höchste Leitfähigkeit erreicht wird, eine kommerzielle Verwendung aber aufgrund der gegebenen, akuten Toxizität ausgeschlossen ist.

## 2.6 Feststoffelektrolytgrenzschicht

Strenggenommen existiert kein Elektrolyt, der sowohl im Potenzialbereich der Anode als auch Kathode stabil ist, sodass es an mindestens einer der Elektroden zu einer fortwährenden Zersetzung käme. Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Gemische müssen vor einem Direktkontakt mit der Anode geschützt werden. Hierzu werden die Zellkomponenten derartig zusammengesetzt, dass sich auf den Elektroden anfangs eine stabile Schicht von Zersetzungsprodukten aus dem Elektrolyt abscheidet, welche als Feststoffelektrolytgrenzschicht (englisch: Solid-electrolyte interphase (SEI)) bezeichnet sind. Der Aufbau erfolgt durch eine Formierung der Zelle mit sehr kleinen Ladeströmen während der ersten beiden Umladezyklen unter irreversiblen Verlust von Aktivmaterial aus dem Elektrolyt. Wegen der reduktiven Bedingungen beim Eintritt in die Anodenstruktur reagieren sowohl das Lösungsmittel als auch die Anionen des Lithiumsalzes zu einem Niederschlag schwerlöslicher Lithiumalkylcarbonate, die elektrisch isolierend, aber leitfähig für Lithiumionen sind, sodass ein direkter Kontakt zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt verhindert ist. Nach zirka fünf Zyklen ist eine langfristige chemische und thermische Stabilität erreicht. Die ungefähr 10 nm starke Ablagerung auf der Anode setzt sich aus einer Verbundstruktur aus ferner von der Anode gelegenen organischen (Halbester, Alkoholate und Polyolefine) und näher an ihr gelegenen anorganischen (Lithiumfluorid ( $\text{LiF}$ ), Lithiumoxid ( $\text{LiO}_2$ ) und Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )) Bestandteilen zusammen [2.55]. Der einhergehende Verlust von Lithium bewirkt eine Änderung der Elektrolytleitfähigkeit und eine leichte Verschiebung des Spannungsfensters zu einem höherem Potenzial, sodass die Gefahr einer etwaigen Überladung der Kathode besteht.

Durch das Hinzufügen von Additiven, wie zum Beispiel Vinylencarbonat (VC) oder Vinyl-Ethylencarbonat (VEC), kann der Lithiumverbrauch beim Formieren reduziert werden. Außerdem existieren elektrochemisch inaktive Zusatzbestandteile wie Fluorethylencarbonat (FEC) und Ethylensulfid (ES), die den Aufbau und die Stabilität der Feststoffelektrolytgrenzschicht begünstigen. Ein Additiv muss reaktiver als der Elektrolyt sein, damit es während der anfänglichen Ladezyklen als erstes reduziert wird, bevor ein Verbrauch des Lösungsmittels erfolgt. Instabilitäten oder übermäßige Leistungsanforderungen führen zu einem Aufbrechen der geschlossenen Ablagerung, was wiederum in einem Anwachsen der Schichtdicke unter kontinuierlichem Verbrauch von Aktivmaterialien mündet. Im Elektrolyt liegen die Lithiumionen als Kation-Lösungsmittel-Addukte mit deutlich größerem Umfang vor. Bei Durchlaufen der Feststoffelektrolytgrenzschicht erfolgt zunächst eine Desolvatisierung der Ionen, weswegen es zu keinem Aufbrechen der Ablagerung mit einhergehend fortschreitender Zersetzung des Elektrolyten kommt. Folglich passieren lediglich Lithiumionen ohne Lösungsmittelkugel den Grenzbereich und das Graphit wird nicht durch Reaktion mit dem Elektrolyten beschädigt. Durch den gezielten Aufbau einer Feststoffelektrolytgrenzschicht auf der Anode kann daher eine höhere reversible Kapazität, Zyklierfähigkeit und niedrigere Elektrolytzersetzung erreicht werden.

Auch an der Kathode tritt bei Direktkontakt mit dem Elektrolyten Degradation, vor allem durch das Inlösengehen von Übergangsmetallbestandteilen, auf. Außerdem ist eine Selbstentladung der Elektrode zu beobachten [2.55]. Der Aufbau und die Zusammensetzung der kathodenseitigen Feststoffelektrolytgrenzschicht hängt vom jeweiligen Aktivmaterial ab, jedoch ist der Kenntnisstand über diese Ablagerung noch sehr gering. Es wird davon ausgegangen, dass zur Ausbildung der Schichten auf den beiden Elektroden je zirka 2% des in der Zelle enthaltenen Lithiums aufgebraucht werden [2.56]. Neben der Degradation wird insbesondere bei Hochvoltzellen mit der Schutzschicht auf der Kathode ein Überladungs- und Oxidationsschutz gewährleistet. Durch das Hinzugeben von Borsäureester und Boroxin sowie Biphenyl und entsprechenden Derivaten in das Elektrolytgemisch kann beispielsweise ab einem Potenzialniveau von 4,5 V eine Elektropolymerisation unter Schutzschichtbildung und Gasfreisetzung bewerkstelligt werden, was die Elektrode elektrisch isoliert und als Shut-Down-Mechanismus bezeichnet wird.

## 2.7 Degradation und Sicherheit

Das Verständnis zur Änderungen von Zuständen und deren Erfassung ist der zentrale Bestandteil sensorischer Anforderungen. Die zuverlässige Bestimmung von Lade-, Gesundheits- und Sicherheitszuständen bei Lithiumionenbatterien erfordert zum einen technologisch hochentwickelte Messtechnik und zum anderen eine detaillierte Kenntnis der betreffenden zellinternen Abläufe einschließlich der zu erwartenden Folgen. Neben den zellkonstruktiven Strategien wie dem zuvor genannten Shut-Down-Mechanismus oder dem sogenannten Redox-Shuttle, bei dem mit dem Additiv Dimethoxybenzol ab einer bestimmten Zellspannung ein interner Ladungstransport realisiert wird, der ein weiteres Überladen des Speichers verhindert [2.57], ist es die Bestrebung sensorische Schwellwerte zu definieren, ab denen eine sicherheits- oder leistungsfähigkeitsrelevante spezifische Schädigung der Batteriezelle eintritt. In diesem Abschnitt wird das Hauptaugenmerk auf Alterungsvorgänge gelegt, um die Grundlage für eine spätere Zustandserkennung mittels optischer und elektrischer Messwerte zu bilden.

Degradation tritt vor allem durch Elektrolytzersetzung und fortwährender Neubildung der Feststoffelektrolytgrenzschicht auf dem Anoden- und Kathodenaktivmaterial, der zu einem Verbrauch von aktivem Lithium führt, auf. Fernerhin ist die Zersetzung der Kristallstruktur des Kathodenübergangsmetalls von hoher Relevanz. Das Resultat hiervon ist die Abnahme der Kapazität und der spezifischen

beziehungsweise gravimetrischen Energiedichte. Speziell bei sehr niedrigen Temperaturen ist die Lithiummetallablagerung auf Aktivmaterialien aufgrund der verlangsamten Diffusion bei niedrigen Temperaturen ein großes Problem. Auch kann es zu einer Zersetzung der Bindematerialien und Oxidation der Leitfähigkeitszusätze kommen, was ebenfalls zu einer Inaktivierung der Aktivmaterialien führt. Es wird zwischen irreversiblen Lithiumverlust und nichteinlagerungsfähigem Lithium unterschieden. Beispielsweise ist eine Anodenmetallisierung nicht notwendigerweise irreversibel, da das gebundene Lithium beim nächsten Entladevorgang wieder in Lösung gehen kann. Infolge einer lokal eingetretenen Alterung sind die Auslegung der Einzelkomponenten und deren aufeinander bezogene Abstimmung unzureichend, wodurch ungleichmäßige Lithiumverteilungen und somit inhomogene Stromdichteverteilungen auftreten, was wiederum zusätzlichen Verschleiß befördert; bei einem ungeschickten Zeldesign wird dieser Vorgang überdies verstärkt. Das Elektrodenpotenzial von Graphit liegt lediglich 80 mV über dem Abscheidopotenzial von metallischem Lithium, sodass bei Inhomogenität an betreffenden Stellen leicht Lithium abgeschieden werden kann, was andererseits zu Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten führt und die Ausbildung von Lithiumdendriten unterstützt. Die Elektrolytstabilität liegt in einem Spannungsfenster von 1–4,8 V gegenüber  $\text{Li/Li}^+$  [2.58]. In Tabelle 2.3 sind die wichtigsten Degradationsmechanismen an den jeweiligen Zellkomponenten gegenübergestellt.

**Tabelle 2.3: Übersicht über Degradationsmechanismen in Lithiumionenbatteriezellen an den einzelnen Hauptkomponenten unter Angabe einer Literaturquelle.**

Zellkomponente	Alterungsvorgang	Degradationsgrund/-folge	Referenz
Anode	Stromableiterkorrosion	Elektrodenpotenzialüber-/unterschreitung; Reaktion mit Abbauprodukten	[2.59]
	Morphologieveränderung	Volumenänderung durch Lade-/Entladevorgänge	[2.60]
		Änderung der Oberflächenbeschaffenheit; Materialablösung	[2.61]
	Lithiummetallisierung	Abscheidung von Lithium	[2.62]
		Wachstum von Lithiumdendriten	[2.63]
Kathode	Stromableiterkorrosion	Aluminiumkorrosion durch Leitsalzkontakt	[2.64]
	Morphologieveränderung	Änderung der Oberflächenporosität; Fehlstellen in der Kristallstruktur	[2.65]
	Bindematerialzersetzung	Inlösunggehen des Binders	[2.66]
	Aktivmaterialzersetzung	Inlösunggehen des Übergangsmetalls; Reaktion mit HF aus Elektrolyt; Feuchtigkeitseintritt	[2.67]
Elektrolyt	Elektrolytzersetzung	Langzeitstabilität des Elektrolyten und des Leitsalzes	[2.68]
	HF-Bildung	Feuchtigkeitseintritt und Reaktion des Leitsalzes mit Wasser	[2.69]
Feststoffelektrolytgrenzschicht	Grenzschichtwachstum	Anstieg des Zellinnenwiderstandes;	[2.70]
		Verbrauch von Aktivlithium	[2.71]
	Schichtzersetzung	Hochtemperatur/Materialausdehnung	[2.72]
Separator	Separatorzersetzung	Langzeitstabilität; Dendriten; mechanische Einwirkungen; Gasbildung	[2.73]



Die in der Tabelle 2.3 aufgeführten Alterungserscheinungen sind zum Teil recht abstrakt und werden daher zur Veranschaulichung in der nachstehenden Abbildung 2.14, die eine thematische Folgentwicklung der Abbildung 2.1 zur Funktionsweise der Lithiumionenbatterie darstellt, grafisch verarbeitet.

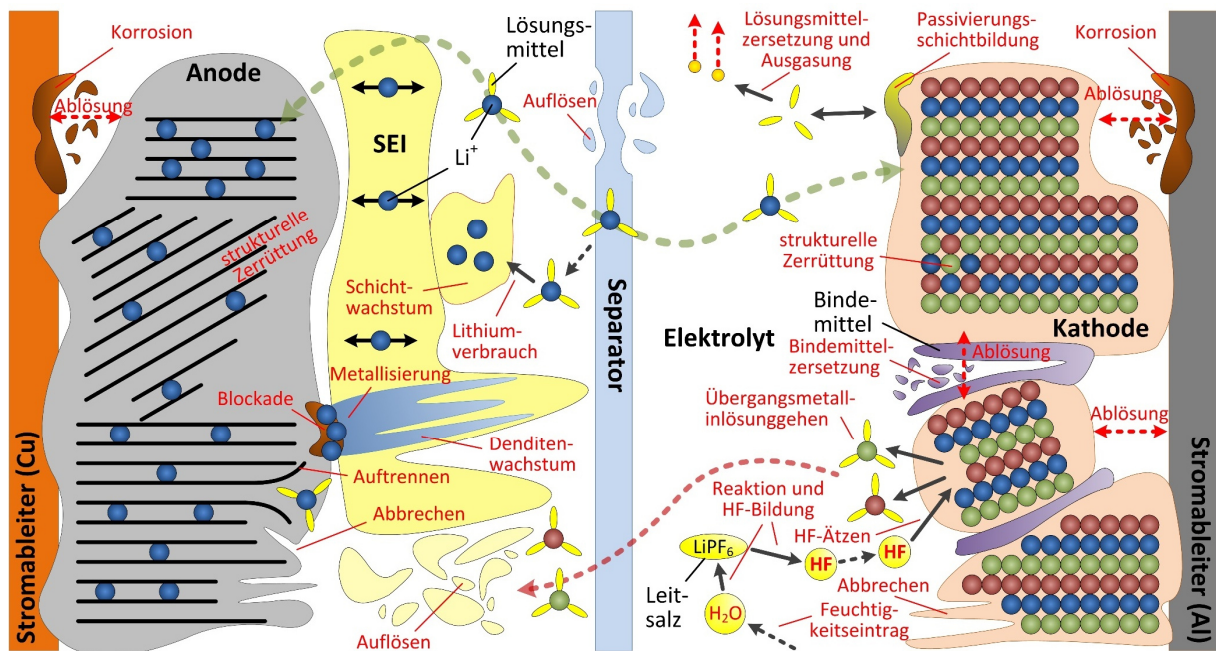


Abbildung 2.14: Veranschaulichende Übersicht zu den verschiedenen Degradationsvorgängen innerhalb einer Lithiumionenbatterie; eigene Darstellung nach [2.60]. Alterung tritt sowohl an den fünf Hauptkomponenten Stromableiter, Anodenaktivmaterial, Kathodenaktivmaterial, Elektrolyt und Separator als auch an den Zusatzstoffen Lösungsmittel, Leitsalz und Bindemittel auf, wobei mitunter Degradationsvorgänge wiederum andere bedingen.

Die Batterielebensdauer wird in drei Phasen geteilt. Während der ersten erfolgt ein logarithmischer Kapazitätsanstieg, da die einzelnen Komponenten zu Beginn elektrochemisch aktiviert und Diffusions- sowie Elektronenwege geschaffen werden. Die entscheidende Phase im Betrieb ist die der Materialalterung mit linearem Kapazitätsabfall. Die auftretende kalendarische und zyklische Degradation wird von den beaufschlagten Parametern und der Güte des Produktes bestimmt. Zum Ende der Lebensdauer findet eine Lithiumabscheidung mit exponentiellem Kapazitätsabfall statt, da die Aktivmaterialien nicht mehr im Stande sind die erforderlichen Leistungskenngößen zu erfüllen. Im Folgenden wird auf bestimmte Alterungserscheinungen gesondert eingegangen, wobei der Fokus zunächst aufgrund der Anwendungsrelevanz auf den für Traktionsbatterien von Elektrofahrzeugen relevanten Verschleiß gelegt wird, ehe im Anschluss daran die aus sensorischer Sicht interessante Degradation durch materialvolumenändernde Lastwechsel adressiert wird.

### 2.7.1 Alterung von Traktionsbatterien in Elektrofahrzeugen

Eine Alterung von Fahrzeugbatterien tritt sowohl während der Ruhephasen als auch beim Ladevorgang und im Fahrbetrieb auf. Gerade ersteres ist für Elektrofahrzeuge wegen des hohen Anteils an Standzeiten überdurchschnittlich bedeutsam. Die Auswirkungen sind dabei zum einen die Kapazitätsabnahme und zum anderen die Impedanzzunahme. Die Kapazität nimmt wegen des Verlustes von Aktivmaterial, zyklisierbarem Lithium oder durch höhere Widerstände, die zu einem frühzeitigen Abbruch

des Ladens und Entladen führen, ab. Eine höhere Impedanz führt vor allem zur Abnahme der Leistungsfähigkeit, aber auch zur Verringerung der verfügbaren Energie, da größere Entladeverluste auftreten. Ein Hauptgrund dafür ist das Anwachsen der Feststoffelektrolytgrenzschicht, welche die Poren des Aktivmaterial und Separator blockiert, sodass weniger Materialoberfläche zur Verfügung steht. Außerdem ist die Aktivmaterialmetallisierung (englisch: Plating) mit Lithium, die bei einem Abfall des Elektrodenpotenzials unter das von  $\text{Li}/\text{Li}^+$  durch Verzögerungen im Ladungstransfer und der Lithiumfeststoffdiffusion auftritt, eine wesentliche Problematik. Ein irreversibler Teil reagiert dabei mit dem Elektrolyten zu einem unlöslichen Nebenprodukt, was in einer Dickenzunahme der Zelle messtechnisch erfasst werden kann. Fernerhin kann eine Detektierung über eine plötzliche Zellspannungszunahme (ab 4,1 V für Zellen mit Graphitanode und Lithiumnickelkobaltmanganoxidkathode [2.74]) unter Aufnahme von Hysteresesecharakteristiken in der Lade- und Entladekurve, durch Kalorimetrie oder Messung der coulomb'schen Effizienz erfolgen. Graphitanoden sind wegen des niedrigen Elektrodenpotenzials, vor allem bei hohen Ladezuständen, in besonderem Maß anfällig für Lithiummetallisierung. Dieser Vorgang erfährt durch die kontinuierliche Erhöhung der Laderaten zur Erfüllung der Schnellladezeitvorgaben und dem gleichzeitigen Auftreten niedrigerer Temperaturen, die eine Verlangsamung der elektrochemischen Prozesse bewirken, eine gesteigerte Signifikanz; durch den Einsatz von Hochenergiezellen mit vergleichsweise großen Aktivmaterialpartikeln und geringerer Oberflächenporosität wird die Neigung zur Metallisierung noch verstärkt. Gleiches gilt auch für bereits vorgealterte Zellen, zuvorderst wegen der zu erwartenden Stromverteilungsinhomogenität.

Kathodenseitig ist einer der Hauptdegradationsgründe die irreversible Phasenumwandlung im Aktivmaterial durch das Diffundieren der Nickelatome auf Lithiumplätze bei hoher Delithiierung und einem Ladezustand von  $\geq 100\%$ . Außerdem treten Impedanzsteigerung auf, die vor allem durch Kontaktverlust der Wirtsmaterialien hervorgerufen werden, wobei besonders Hochenergiezellen mit vergleichsweise dicken Elektroden betroffen sind. Die inlösunggegangenen Nickel- und Kobaltatome scheiden sich auf der Anode unter Bildung einer dickeren Feststoffelektrolytgrenzschicht ab. Der bei der Zersetzung freiwerdende Sauerstoff befördert die Entstehung beziehungsweise das Wachstum einer sich auf die Impedanz auswirkende Kathoden-Ablagerungsschicht (englisch: Solid Permeable Interface). Bei diesem Prozess findet einhergehend eine Selbstentladung der Zelle statt, da für die Schichtbildung Lithiumionen eingelagert werden, sodass Aktivmaterial reversibel verbraucht wird. Die vorübergehende Abnahme der Leitsalzkonzentration im Elektrolyten beeinflusst wiederum den Innenwiderstand.

Elektrolytreaktion an Anode und Kathode bewirken zumeist eine Lösungsmittelzersetzung und -ausgasung, die sich durch einen höheren Zellinnendruck äußert und zusätzlich ein lokales Austrocknen der Zellen mit Reaktionsinhomogenitäten zur Folge hat. Die Abbauprodukte des Elektrolyten verstopfen dann die Diffusionswege im Aktivmaterial oder die Poren des Separators, was zu einem höheren Widerstand gegenüber der Ionenleitfähigkeit führt und bestimmte Abschnitte gänzlich blockieren kann. Ein Porenverschluss ist auch bei der Alterung des Separators feststellbar. Die allmähliche Materialveränderung hat Auswirkungen auf die Porosität und Verwindungssteifigkeit, was in einer Blockade für die Lithiumionen mündet. Jede Inhomogenität führt lokal zu hohen Strömen sowie Überspannungen und ist mit einer höheren Materialbeanspruchung und einer höheren Wahrscheinlichkeit für Lithiummetallisierung verbunden. Durch die Anwesenheit von Säuren, vor allem von Flusssäure (HF) korrodiert der Kathodenaluminiumableiter, in dessen Folge sich der Übergangswiderstand zum Aktivmaterial erhöht. Eine Auflösung des Anodenableiters erfolgt hauptsächlich bei Zelltiefentladungen, bei denen das Anodenpotenzial über 1,5 V gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$  steigt [2.74]. Ein anderer Grund für Degradation sind mechanische Spannungen, die ein Verbiegen der Ableiter, vornehmlich bei Hochstromanwendungen und Zellen mit gewickelten Elektroden, bewirken.



Die kalendarische Alterung durch Oxidation und Reduktion des Elektrolyten sowie das Grenzschichtwachstum auf den Elektroden ist abhängig von den Variablen Zeit, Temperatur und Ladezustand. Ein Lebensdauerende einer Zelle wird von der jeweiligen Anwendung bestimmt und tritt spätestens dann ein, wenn die Kapazitäts- oder Leistungsfähigkeitsanforderungen nicht mehr erfüllt werden können. Es existieren verschiedene Tests für Traktionsbatterien (ISO 12405-1 und ISO 12405-2) beziehungsweise Fahrzeugbatterien (IEC 62660-1 und IEC 61982), von denen letztere das Lebensdauerende bei einem Gesundheitszustand von  $\leq 80\%$  festlegen [2.75]. Nach dem Electric Vehicle Battery Test Procedures Manual des U.S. Advanced Battery Consortium müssen noch mehr als 80% der Restkapazität bezogen auf die Nennkapazität oder mehr als 80% Leistungsabgabe gegenüber der Nennleistung bei einem Ladezustand von 20% gegeben sein, damit eine Batterie weiterhin als tauglich für Elektromobilitätsanwendungen eingestuft wird [2.75]. Anhand der aufgeführten Testprozedurvorschriften kann kein Rückschluss auf einzelne Degradationsmechanismen gezogen werden. Die verschiedenen Alterungsvorgänge können nur getrennt voneinander untersucht werden, obschon zumeist eine gegenseitige Beeinflussung stattfindet. Für eine dezidierte Analyse ist es erforderlich gezielt bestimmte Degradationen nachzubilden und deren jeweilige Auswirkung auf die Zellzustände zu detektieren. Ein großes Potenzial für die Erkennung spezifischer Zustandsänderungen liegt im Anlernen und Gebrauch Neuronaler Netzwerke.

Wie bereits angedeutet werden Traktionsbatterien für Elektrofahrzeuge zu 90% der Zeit im Ruhemodus betrieben. Daher ist die Beständigkeit gegenüber kalendarischer Alterung ein überdurchschnittlich wichtiger Punkt. Für Lithiumionenbatteriezellen gilt, dass eine übermäßige Entladetiefe und sehr kleine Stromraten, die aufgrund der geringeren Überspannungen zu einem stärkeren Grad an Delithierung der jeweiligen Elektrode führen, eine höhere zeitlich bedingte Alterung verursachen. Außerdem wirken sich eine Spannungshaltung bei einem Ladezustand von 100% und hohen Temperaturen schädlich aus. Bei kommerziell verfügbaren Zellen beträgt die kalendarische Alterung bei einem Ladezustand von 50% nach zwei Jahren bei einer Lagertemperatur von 10 °C zwischen 2–4% und bei 55 °C zwischen 9–17%, was zirka dem Faktor 4 entspricht [2.76]. In der praktischen Anwendung sollte die Umgebungstemperatur im Ruhemodus unter 25 °C liegen. Bei nichtzyklischer Alterung ist die Kapazitätsabnahme zu Beginn deutlich größer und folgt einer Quadratwurzelform. Mit Ausnahme von Tiefentladungen gilt dabei, je niedriger der Ladezustand desto geringer ist die Alterung. Ein SOC-Bereich von 15–30% ist ideal für lange Phasen ohne Zyklisierung. Im SOC-Bereich 30–50% zeigen Kapazitätsuntersuchungen keine wesentliche Verschlechterung. Eine deutliche Kapazitätsabnahme ist dagegen um einen SOC von 55% feststellbar. Auch zwischen 65–90% bleibt das Niveau weitestgehend gleich. Der höchste Verschleiß ist bei noch höheren Ladezuständen zu verzeichnen [2.76].

Der Hauptgrund für die Abnahme der Kapazität ist der Verlust von zyklisierbarem Lithium. Unter Betrachtung der Ausführungen im Abschnitt 2.3 ist ein Zusammenhang mit der Anodenbeladung, bei welcher eine Phasenumwandlung bei einem Beladungsgrad von zirka 0,5 auftritt, wahrscheinlich. Ein sehr niedriges Anodenpotenzial befördert die Elektrolytreduktion und damit das Feststoffelektrolyt-grenzschichtwachstum. Bei einem Ladezustand von über 80% führt das hohe Kathodenpotenzial zur einer Elektrolytoxidation [2.77] und dabei inlösunggehende Übergangsmetalle scheiden sich unter Lithiumverbrauch an der Anode ab. Zellinnenwiderstandsmessungen zeigen, dass bei einem Ladezustand von über 70% und insbesondere ab 80% ein deutlicher Wertanstieg zu verzeichnen ist [2.77], was zum einen auf eine geringere Elektrolytleitfähigkeit und zum anderen auf einen Anstieg kathodischer Ladungstransfer- und Diffusionswiderstände hindeutet, da eine Widerstandserhöhung vor allem die Kathode betrifft. Eine kontinuierliche Vermessung von Temperaturfeldern auf den Batteriezelloberflächen könnte demgemäß interessante Anhaltspunkte zur Zustandsfindung aufzeigen.

Das Laden von Traktionsbatterien erfolgt vornehmlich nach dem IU-Verfahren (englisch: Constant current constant voltage (CCCV)), in welchen zuerst ein konstanter Strom eingestellt und beim Erreichen einer bestimmten Zellspannung eine Ladeschlussspannung vorgegeben wird, in deren Folge der Stromwert bis zu einer definierten Abbruchstromstärke sinkt. Die Ladeschlussspannung und der Ladestrom sind alterungsbezogen die kritischen Parameter. Des Weiteren existieren mehrstufige CC-Ladeverfahren, bei denen der Ladestrom zwischenzeitlich wiederholt reduziert wird, was den Aufwand für Regelungstechnik minimiert. Zusätzlich werden Pulsladungstechniken entweder im gesamten Ladebereich oder nur in der CV-Phase angewandt. Besonders vielversprechend ist die Methodik CCPC, die die CC-Phase mit einem Pulsmuster (englisch: Pulse current (PC)) verknüpft [2.78]. Im Bereich höherer Ladezustände werden die Pausenzeiten zwischen den einzelnen Pulsen länger und ab einer definierten Zeit bis zum Eintreten der Relaxationsspannung erfolgt der Ladeabbruch. Da keine Spannungsregulierung oder Stromanpassung implementiert werden muss, ist dieses Verfahren sehr günstig zu realisieren. Alternativ dazu kann das Pulsprofil über  $I_{\text{High}}$  und  $I_{\text{Low}}$  sowie  $t_{\text{High}}$  und  $t_{\text{Low}}$  eingestellt werden, sodass ab einer bestimmten Spannung während des Ladestromes im Puls abgebrochen wird. Die übliche Ladepulsfrequenz liegt bei 0,2-100 Hz [2.78]. Das Hauptziel der Puls ladestrategie ist das Erreichen kürzerer Ladezeiten bei möglichst geringem Verschleiß. Entsprechend der bisherigen Ausführungen wird dies bewerkstelligt, wenn über den Zellquerschnitt ein möglichst kleiner Gradient in der Lithiumionenkonzentration vorliegt, da eine ungleiche Verteilung Ursache der meisten Degradationsvorgänge ist.

Eine zusätzliche Möglichkeit unerwünschte Ladezeit einzusparen ist in die Ladestartperiode eine Ultraschnellladungsphase (englisch: Boost charging (BC)) bis zum Erreichen einer definierten Boost-Spannung einzubauen. Für geringe Ladezustände liegt das Anodenpotenzial auf einem höheren Niveau, weswegen weniger Lithiummetallisierung auftritt. Andererseits wurde im Abschnitt 2.3 dargelegt, dass zu Beginn der Anodenlithiierung eine hohe Ausdehnung des Aktivmaterials auftritt, was sich auch durch den höheren Innenwiderstand ausdrückt. Niedrige Ladezustände führen zu einem hohen Materialstress beim Ladestart in der Anode. Generell bewirkt Ultraschnellladen eine deutlich raschere Alterung von Zellen, jedoch ist dies vor allem dann beträchtlich, wenn eine Anwendung des entsprechenden Protokolls noch bei höheren Ladezuständen oder bereits sofort zu Beginn bei einem Ladezustand von 0% erfolgt. Eine hohe Laderate sollte folglich erst nach dem Überwinden der Tiefentladungsphase einsetzen und noch vor Erreichen eines Ladezustandes von 50% (siehe Lithiumbeladungsstufenänderung in Abbildung 2.2) terminiert werden. Diesen Überlegungen folgend ist es das übergeordnete Ziel einer optimierten Ladestrategie eine Echtzeitanpassung des Ladeverhaltens anhand von Messdaten, Modellen oder Simulationen beziehungsweise Erfahrungswerten zu auszuführen. Aufgrund der jedoch bestehenden großen Temperatur- und Alterungsabhängigkeit der Stromspeicher treten mitunter nichtlineare Effekte auf, die durch eine alleinige Messwertanalyse nicht aufgeschlüsselt werden können. Automobilhersteller, die im Wesentlichen auf einen umfänglich charakterisierten Zelltyp beschränkt sind, geben beim Laden oftmals eine genau festgelegte Trajektorie anhand der möglichen Belastungskurve einer neuwertigen Zelle vor. Mit einsetzender Degradation sinkt entsprechend nur der Ladestrom und die Ladezeit bleibt gleich. Im Prinzip des sogenannten „Supercharging“ wird eine anfängliche Ultraschnellladungsphase einer Konstant-Leistungsphase und zwei Spannungstrajektorienphasen, von der erstere eine steilere Anstiegsrampe aufweist, vorangestellt; zum Ladeschluss herrscht eine Konstant-Spannungsphase vor [2.79].

Bei Anwendung des standardmäßigen CCCV-Ladeprotokolls führen hohe Ladespannungen und Ströme, vor allem bei hohen Ladezuständen, zur Lithiummetallisierung und damit zu einer merklichen Degradation. Die Laderate gibt den Bruchteil des Ladestroms an, der nötig wäre, um eine Zelle innerhalb einer Stunde vollzuladen. Es wird der C-Koeffizient als Verweis auf die maximale Kapazität nach-

gestellt. Bis zu einer Laderate von  $1/3C$  (drei Stunden bis zum vollständigen Laden) kann bei Batteriezellen unter normalen Umgebungsbedingungen keine deutliche, alterungsbedingte Kapazitätsabnahme detektiert werden [2.78] und Lithiummetallisierung ist nicht der dominierende Degradationsgrund. Nach langen Wartezeiten oder wenig beanspruchenden Zyklen sind die negativen Effekte der Metallisierung teilweise aufgehoben, weswegen angenommen werden kann, dass es durch die Lithiumschicht zu einer eingeschränkt reversiblen Verstopfung der Poren und Isolierung bestimmter Anodenbereiche kommt, das Anodenmaterial selbst jedoch weiterhin aktiviert ist. Im Hinblick auf den Einsatz vorgealterter Batterien im langjährigen Fahrzeugbetrieb oder für Zweitelebensdauerbatterien ist es zweckdienlich zum möglichst langen Erhalt der Restkapazität ab 750 erreichten Umladezyklen die Ladeschlussspannung von 4,2 auf 4,1 V und ab 1000 Zyklen auf 4,0 V abzusenken. Bei Schnellladungen  $>1/3C$  sollte dies bereits ab 150 beziehungsweise 280 Zyklen erfolgen. Dadurch lässt sich auch der kontinuierliche Anstieg des Zellinnenwiderstandes, vor allem des Ladungsübergangswiderstandes an der Kathode deutlich hinauszögern [2.78]. Bei gealterten Zellen ist es deshalb sinnvoll auch in Entladerrichtung mit einer CV-Phase abzuschließen, da ein höherer Innenwiderstand schnell zu einem Abfall der Spannung auf Entladeschlussniveau führt und die eigentliche Restkapazität nicht vollständig ausgenutzt werden kann.

In einem dynamischen Fahrbetrieb herrscht, anders als unter Laborbedingungen mit streng monotonen Lade- und Entladezyklen, ein gänzlich anderes Belastungsprofil vor. Der beaufschlagte Zyklisierbereich ist entscheidend für die Degradation. Aufgrund der hohen Individualität ist kein Standardfahrprofil verfügbar, jedoch können computersimulierte Belastungsprofile aus Bausteinen wie Beschleunigen, Bremsen, Hochlastfahrt und Normalfahrt zusammengesetzt werden. In Europa werden für eine Nachbildung die aus dem Forschungsprojekt *Assessment and Reliability of Transport Emission Models and Inventory Systems* (ARTEMIS) stammenden Fahrprotokolle „Urban“, „Road“ und „Motorway 130“ eingesetzt, in den USA sind dies die Profile „NYCC“, „FTP72“, „LA92“, „HWFET“ und „US06“ [2.75]. Grundsätzlich ist ein Fahrzeugeinsatz bei niedrigen Ladezuständen betreffs der zu erwartenden Degradation zu bevorzugen. Während im Ruhezustand bei hohen Ladezuständen eine niedrige Temperatur für eine Minimierung der kalendarischen Alterung entscheidend ist, wirken sich diese im Fahrbetrieb konträr auf die reversible Kapazität aus; eine Speichertemperatur von 25 °C gilt als idealer Kompromiss für Lade- und Entladephasen. Bei zu niedrigen Temperaturen herrscht, bedingt durch den höheren Zellinnenwiderstand aufgrund der niedrigen Elektrolytleitfähigkeit, des verlangsamten Ladungstransfers und der langsamen Diffusion, eine geringe Zelleffizienz vor. Unter Bedingungen, die förderlich für Lithiummetallisierung sind, wirkt sich beispielsweise regeneratives Bremsen sehr günstig auf das Degradationsverhalten aus. Einerseits verringert die Bremsenergie rückgewinnung die durchschnittliche Zyklientiefe, was zu einer geringeren Anzahl intensiver Ladezyklen führt und andererseits können lange Belastungsphasen unterbrochen werden. Aufgrund der hohen Kapazitäten der für Automobilanwendungen eingesetzten Zellen haben kurzzeitige Hochstromladungen keinen Einfluss auf die Materialstruktur. Das erklärte Ziel von Industrieverbänden ist bis Ende des Jahres einen Standard für Fahrzeugbatterien zu erreichen, bei dem nach einer äquivalenten Belastung von 1000 Vollzyklen und 15 Jahren Betriebszeit noch ein Gesundheitszustand von mindestens 80% vorliegt [2.79]. Der wesentliche Forschungsbedarf zum allumfänglichen Verständnis der im Fahrzeugbetrieb in Erscheinung tretenden Alterungseffekte besteht vor allem noch im Bereich der Degradation bei Entladung unter tiefen Temperaturen sowie bei den angesprochenen Erholungseffekten nach Lithiumverlust an der Anode in kurzer und langer Betrachtungsphase. Damit derartig komplexe Vorgänge, deren Auswirkungen meist in post mortem Materialuntersuchungen analysiert werden, auch sensorisch erfasst werden können, müssen verschiedene Echtzeit-Zustandserfassungsmethoden kombiniert werden. Ein großes Potenzial wird in der lade-, gesundheits- und sicherheitszustandsabhängigen Messung und Bewertung des Zellvolumens

beziehungsweise der Zellkomponentenvolumina gesehen. Aus diesem Grund werden im Folgenden Degradationsprozesse unter dem Gesichtspunkt materialinterner mechanischer Spannungen erläutert.

### 2.7.2 Zelldegradation durch materialinterne mechanische Spannungen

Während der Lithiierung und Delithiierung erfolgt eine signifikante, im Idealfall vollständig reversible Ausdehnung und Volumenänderung der Aktivmaterialien. Auch bereits während der Herstellung erfahren die Elektroden eine mitunter materialverändernde Krafteinwirkung. Die Expansion und Kompression bewirkt eine Änderung der Gitterkonstante, der Gitterstruktur oder einen Übergang von kristalliner in eine amorphe Phase. Das induzierte Stresslevel hängt von dem Elektrodenmaterial, dessen Aufbau und Zusammensetzung, den Lithiumeinlagerungsmechanismen, der Zyklisierrate und den Potenzialniveaus ab. Zellen, deren Lithiumspeicherreaktion auf Interkalation beruht, zeigen ein komplett anderes Verhalten als jene, bei denen eine Legierungsbildung oder Stoffumwandlung erfolgen. Auswirkungen einer übermäßigen Elektrodenaktivmaterialausdehnung sind Bruch, Zerfall und Kontaktverlust. Einhergehend kommt es zu einem Inkontakttreten „frischer“ Aktivmaterialienbereich mit dem Elektrolyten, was wegen der Bildung neuer Grenzschichten zu einem Verbrauch von Aktivlithium und damit zu einem Kapazitätsverlust, Anstieg des Zellinnenwiderstandes und letztendlichen Zellausfall führt. Die exzessive Volumenänderung ist ein maßgeblicher Grund zum einen für das Nichteinführen neuer Materialien und zum anderen dafür, dass lediglich maximal die Hälfte der theoretisch verfügbaren Kapazität von bestehenden Materialien ausgenutzt wird. Nicht nur die eigene Ausdehnung, sondern auch die gegenüber nichtaktiven Komponenten wie Hüllenmaterial, Elektrolyt und Separator beziehungsweise Gebieten mit anderen Lithiumkonzentrationen und anderen molaren Volumina ruft Verschleiß hervor. Besonders bei hohen Umladeraten ist das Aktivlithium nicht gleichmäßig über die Materialbereiche verteilt, sodass lokale Spannungen auftreten. Das diesbezügliche Hauptziel der Entwicklung ist die Minimierung der Degradation des Elektrodenmaterials bei Volumenänderung beziehungsweise die eigentliche Eindämmung der Expansion bei Lithiumbeladung. Letztes ist vor allem für die vermeintlich nächste Generation der Lithiumionenbatteriezelle, der Festkörperbatterie, entscheidend, da der Feststoffelektrolyt weniger Flexibilität gegenüber Elektrodenformänderungen aufweist, allerdings maßgeblich zur Zellstabilität aufgrund des fehlenden Separators beiträgt.

Die für eine Alterung relevanten Mechanismen treten in Form von Wechselwirkungen zwischen Partikel-Partikel, Partikel-Binder/Leitadditiv, Partikel-Ableiter und partikelintern durch Lithiumkonzentrationsgefälle auf. Ein Verschleiß findet durch starke Änderungen der Gitterkonstanten und Phasenumwandlungen bei Koexistenz von Gitterstrukturen statt. Für die Transformation von Phasen, die entweder elastisch oder plastisch erfolgen kann, ist ein Energieeinsatz notwendig, der in Lade- und Entladerichtung zu einer Ruhepotenzialhysterese führt, deren Hystereseefläche stellvertretend für den Energieverlust steht [2.80]. Ausgehend von Formel 5 wird in Formel 22 dieser Umstand berücksichtigt. Die Variablen  $\Delta G_{\text{elastisch}}$  und  $\Delta G_{\text{plastisch}}$  sind dabei die Energien, welche aufgebracht werden, um Lithiumionen unter elastischer und plastischer Verformung des Wirtsmaterials einzulagern. Das Elektrodenpotenzial  $U_{\text{Elektrode}}$  wird um das Verlustpotenzial  $\Delta U_{\text{Lithiierung}}$  variiert, was sich durch ein verändertes tatsächliches Elektrodenpotenzial  $U_{\text{real}}$  äußert.

$$\Delta U_{\text{Lithiierung}} = U_{\text{Elektrode}} - U_{\text{real}} = \frac{\Delta G_{\text{elastisch}} + \Delta G_{\text{plastisch}}}{zF} \quad (22)$$

Da der Elektrolyt ein organisches Lösungsmittel ist, existieren die Lithiumionen als Ladungsträger darin nicht als freie Ionen, sondern sind gelöst in Form anorganischer Salze. Die solvatisierten Ionen sind mit einer Lösungsmittelhülle umgeben und weisen dadurch einen deutlich größeren Umfang auf. Beim Diffundieren durch die Feststoffelektrolytgrenzschicht wird die Hülle abgestreift, sodass lediglich das Lithiumion in die Wirtsstruktur eingelagert wird. Falls es zu einem Eindringen solvatisierter Lithiumionen in Graphitschicht kommt, führt dies zu enormen mechanischen Spannungen. Vor allem im wenig lithiierten Zustand kann eine Einlagerung mitsamt der Lösungsmittelhülle energetisch bevorzugt sein. Gerade Elektrolyte auf Basis von Propylencarbonat (PC) begünstigt diesen Vorgang [2.81]. Besonders während der ersten Umladezyklen ist das Auftrennen der Graphitschichten von Relevanz, da die Feststoffelektrolytgrenzschicht noch wenig ausgebildet ist. Deren Formung selbst löst ebenfalls ein Stressmoment im Aktivmaterial aus. In der Randlage der Struktur tritt eine Amorphisierung auf, welche wiederum ein Dickenwachstum auslöst.

### 2.7.3 Nichtaktivmaterialalterung

Neben einer Erhöhung der spezifischen Elektrodenenergiedichte, Spannung, Lithiierungs- und Delithiierungsgrade, Strombelastbarkeit und Zyklenstabilität sowie Reduktion des Gewichts und Volumens ist die chemische Beständigkeit gegenüber der Zeit und extremen Elektrodenpotenzialen eines der wesentlichen Entwicklungsziele von Lithiumionenbatterien. Die Elektrolytalterung bedingt ein lokales Austrocknen der Zelle und einen Druckanstieg durch Ausgasung nach Zersetzungsreaktionen. Fernerhin kommt es zu einer Leitfähigkeitsabnahme durch parasitären Leitsalzverbrauch oder Lösemittelverlust und Aktivmaterialisolation durch Schichtbildung. Ein Maß für die eingetretene Veränderung ist die Veränderung der Leitsalzkonzentration im Elektrolyten. Stabilitätsmessungen werden beispielsweise mittels Cyclovoltammetrie und post mortem Untersuchungen von Zersetzungsprodukten, in Form von Ablagerungen auf den Elektroden oder dem Separator, durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Fourier-Transformationsinfrarotspektroskopie (FTIR) oder Ramanspektroskopie bewerkstelligt [2.82]. Eine Analyse der Zellausgasungen beim thermischen Durchgehen erfolgt zumeist mithilfe von Infrarotspektroskopie und Gaschromatographie. Die wichtigsten Faktoren für eine Elektrolytzersetzung sind das Betriebsspannungsfenster, die beaufschlagte Stromdichte, die Lagerungs- und Betriebstemperatur sowie die verwendeten Aktivmaterialien und Additive.

Obwohl intensiv an Festkörper-, Polymer- und Gelelektrolyten geforscht wird, werden in kommerziellen Hochleistungszellen derzeit ausnahmslos nichtwässrige und alkoholische Flüssigelektrolyte eingesetzt, die nicht stabil gegenüber Lithium sind. Die zur Passivierung der Anode notwendige Festkörperelektrolytgrenzschicht verbraucht beim Aufbau und der Reparatur infolge eines Aufbrechens Leitsatz und Lösungsmittel, was zur Bildung von Nebenprodukten und der Zersetzung von Additiven unter Gasfreisetzung führt. Des Weiteren erfolgt eine Ausgasung bei Elektrolytzersetzung durch Reduktion oder Oxidation des Lösungsmittels unter Lithiumverbrauch. Fernerhin kommt es durch eine thermodynamisch bedingte Umesterung von organischen Komponenten, thermische Zersetzung des Lösungsmittels sowie Leitsalzes und potenzialbedingte oxidative Zersetzung zu einer Gasfreisetzung mit einhergehendem Kapazitätsverlust. Auch die Co-Interkalation von Ionen und Lösungsmittel ( $\text{PF}_6^-$ ) führt zu einer Degradation des Elektrolyten und der Bildung starker mechanischer Spannungen sowie der Blockade von Diffusionswegen.

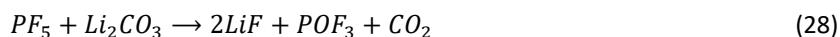
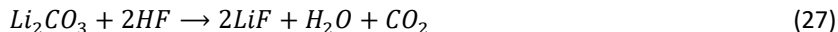
Die Festkörperelektrolytgrenzschicht besteht im Wesentlichen aus Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), Lithiumfluorid (LiF), organischen Polymeren und Carbonaten sowie den entsprechenden Lithiumsalzen mit

anodenseitig verstärkt anorganischen und elektrolytseitig organischen Komponenten. Bei Direktkontakt des Elektrolyten mit dem Anodenmaterial kommt es zur elektrochemischen Reduktion eines organischen Carbonats. Hierbei reagiert ein Elektron mit dem elektronegativen Sauerstoff in der Ester-Verbindung, was zur Bildung von Lithiumsalz und Lithiumalkoholat führt. Ersteres wird in die Grenzschicht eingelagert und letzteres folgereagiert mit weiteren Carbonaten [2.83].

Durch das Hüllenmaterial sind Lithiumionenbatteriezellen vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt; bei Pouch-Zellen ist dies die Aluminiumverbundfolie. Aufgrund von Hydroxidresten durch unvollständige regierte Ausgangsmaterialien bei der Elektrodenaktivmaterialherstellung, Wasserspuren aus der Produktion oder Undichtigkeiten kann es zu den im Folgenden aufgeführten Parasitärreaktionen mit dem Leitsalz kommen.

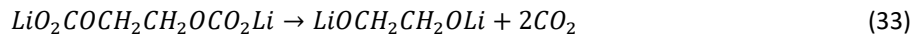
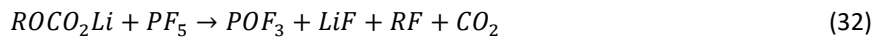
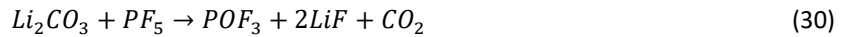


Lithiumfluorid ist eine schwer lösliche Verbindung, deren Bildung durch den Entzug von Aktivlithium zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust führt. Die gasförmigen Produkte Fluorwasserstoff (HF) und Phosphorpentafluorid ( $\text{PF}_5$ ) führen zur Korrosion von Batteriezellkomponenten. Die nachstehenden Reaktionen zeigen ausgewählte Folgeerscheinungen auf, die vor allem den Verbrauch von Lithiumcarbonat und die Bildung von Phosphoroxidfluorid ( $\text{POF}_3$ ) betreffen und Ausgasungen hervorrufen.



Additive sind eine Möglichkeit den Elektrolyten vor Reduktion und Oxidation zu schützen, indem durch ein hohes Reduktionspotenzial Reaktionen an der Anode stattfinden, bevor Leitsalz oder Lösungsmittel verbraucht werden (SEI-Additive) und eine Filmbildung an der Kathode durch oxidative Stabilität verhindert wird (Redox-Shuttle-Additive). Letztere weisen ein geringeres Oxidationspotenzial auf, was die Zelle vor Überspannungen schützt. Die Zusatzstoffe dürfen nicht chemisch mit dem Elektrolyten reagieren, müssen in ihm aber gut löslich sein. Ein wichtiges Additiv ist beispielsweise Vinylencarbonat (VC). Durch dessen Verwendung lässt sich bei einem typischen EC:EMC-Elektrolyten die oben erwähnte Umesterung zu DMC und DEC mindern [2.84], die zu einer Änderung der Leitfähigkeit und Viskosität führt und deren Nebenprodukte eine weitere Zersetzung unter Lithiumsalz- und Lösungsmittelverbrauch sowie eine Bildung leichtflüchtiger Produkte, wie Alkohole, Formiate und Acetate, befördert. Beim Aufbau der Feststoffelektrolytgrenzschicht liegt die Zersetzungsspannung von VC leicht unter der von EC, sodass der Lösungsmittelverbrauch gehemmt ist [2.84].

Eine thermische Zersetzung der Grenzschicht findet in einer messtechnisch erfassbaren exothermen Reaktion statt, wobei sich ab 120 °C eine sekundäre Ablagerung bildet und ab 140 °C eine Reaktion mit dem Lithium in der Anode stattfindet. Die anorganischen Bestandteile, vor allem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , zersetzen sich, entsprechend den nachfolgend aufgeführten Formeln 29 und 30, ab 100 °C beziehungsweise bei Anwesenheit von  $\text{LiPF}_6$  bereits ab 70 °C [2.85]. Weitere anorganische Grenzschichthauptbestandteile sind die Lithiumalkylcarbonate  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  und  $\text{LiO}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$  [2.85], deren thermische Zersetzung durch Decarboxylierung ebenfalls unter Freisetzung von Kohlenstoffdioxid stattfindet, was anhand der Formeln 31–33 gezeigt wird.



Wichtige Additive für Lithiumionenbatteriezellen sind fernerhin Vinylacetat (VA), welches durch ein sehr hohes Reduktionspotenzial die Zersetzung von EC entscheidend hemmt und Allylmethylcarbonat (AMC), was vor allem bei PC-Elektrolyten die Neigung zur Co-Interkalation des Lösungsmittels stark einschränkt.

Auch Veränderungen des Separators, der zwischen den Elektroden mit Elektrolyt getränkt ist, wirkt sich auf innere Spannungen und das Ausdehnungsverhalten einer Zelle aus. Aufgrund der Lithiumionendiffusion kommt es zu einem Aufquellen der zirka 20 µm starken Schicht, was für Polypropylen ein Anwachsen des Volumens auf ungefähr 120% und für Polyethylen auf 140% [2.86] bedeutet. Für großformatige Pouch-Zellen wirkt sich dies in einem Dickenwachstum auf bis zu zirka 120% aus. Unter dem Einfluss hoher Temperaturen tritt ein wegen der Kurzschlussgefahr sicherheitskritisches Materialschumpfen auf, welches bei 120 °C näherungsweise 20% beträgt [2.86]. Auch die vergleichsweise niedrigen Schmelztemperaturen, bei PE 130 °C und bei PP 165 °C [2.87], können zu einem vorzeitigen Zellversagen führen. Oftmals werden Separatoren deshalb in einem PP-PE-PP-Mehrschichtaufbau ausgeführt (Shutdown-Separator), sodass bei zustandskritischen Temperaturen zuerst ein Aufschmelzen der Polyethylenschicht erfolgt, was die Poren der Polypropylenschicht verschießt und damit weitere elektrochemische Vorgänge unterbindet. Verstärkt werden auch keramische Separatoren mit einer Kombination aus Polyethylenterephthalat-Vlies (PET) und Aluminiumoxid-Beschichtung (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sowie Siliziumdioxidbestandteilen (SiO<sub>2</sub>) aufgrund ihrer hohen Temperaturbeständigkeit eingesetzt. Wie auch beim Kathodenstromableiter ist das enthaltene Aluminium anfällig gegenüber einer Korrosion durch das aus einem etwaigen Feuchtigkeitseintrag und dem Leitsalz gebildete Fluorwasserstoff. Eine entsprechend mögliche Reaktion ist im Folgenden aufgeführt.



Um vor allem innerhalb des Kathodenmaterials eine hohe elektrische Leitfähigkeit und einen zuverlässigen Kontakt sowohl zwischen den Schichtbereichen als auch zum Stromableiter zu erzielen, werden im Syntheseprozess neben Leitrußen auch Bindemittel hinzugegeben. Die wichtigsten Stoffe sind dabei Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Natrium-Carboxymethylcellulose (Na-CMC) und zuvörderst Polyvinylidenfluorid (PVDF) [2.88]. Aufgrund der vergleichsweise geringen Bindungsstärke zu den Aktivmaterialien können Strukturverschiebungen in Folge mechanisch induzierter Spannungen nicht ausgeglichen werden [2.89], sodass es zu einem Aufreißen der betreffenden Bereiche kommt. Obschon gerade PVDF eine hohe thermische Stabilität bis etwa 150 °C aufweist [2.90], werden im Havariefall beim thermischen Durchgehen einer Zelle ätzende Brandgase wie Fluorwasserstoff sowie niedermolekulare Fluorkohlenwasserstoffe, toxisches Kohlenstoffmonoxid und explosiver Wasserstoff freigesetzt.

Mit den bisherigen Erläuterungen sind im Wesentlichen die mithilfe der Abbildung 2.14 illustrierten Degradationsmechanismen nachvollzogen. Entsprechend kann nun darauf aufbauend eine Vorgehensweise zur messtechnischen Erfassung der jeweiligen lade- und gesundheitszustandsabhängigen Effekte modelliert werden, was schwerpunktmäßig in Kapitel 3 erfolgt. Im nächsten Abschnitt wird zu-

nächst jedoch auf neuerliche Entwicklungen bei Lithiumionenbatterien eingegangen, um die Signifikanz geschilderter zellinterner Vorgänge auch für zukünftige Technologiegenerationen bewerten zu können.

## 2.8 Neuerungen in der Entwicklung

Eine aus sicherheitstechnischer Betrachtungsweise besonders kritische Zellkomponente ist der hochbrennbare, aus toxischen Bestandteilen zusammengesetzte und reaktive Flüssigelektrolyt. Der Forschungsschwerpunkt liegt daher auf der Substitution der unter Normalbedingungen flüssigen Esteremische mit einer festen Polymermatrix, die nach Möglichkeit selbst als Lithiumquelle beim Zusammenbau der Zelle fungiert, ähnlich wie das gelöste Leitsalz nach dem gegenwärtigen Stand der Technik. Ein potenzielles Material für einen Polymerelektrolyten ist Polyethylenoxid (PEO) beziehungsweise Polyethylenglycol (PEG) [2.91]. Neben der Sicherheit ist die formgebende Eigenschaft, die den Einsatz des Separators erübrigt, ein entscheidender Vorteil. Je weniger Komponenten und je simpler die Zusammensetzung, desto wahrscheinlicher ist eine langfristige Marktetablierung eines bestimmten Zelltyps. Dies ist auch unter dem Hintergrund hinreichend langer Produktzyklen ohne fortwährendes Umkonstruieren verknüpfter Batteriebestandteile, wie der Modularchitektur, der integrierten Sensorik und dem Batteriemanagementsystem, von Relevanz. Aufgrund der im Vergleich mit dem flüssigen System starren Komposition muss es erreicht werden, dass die Polymermatrix im Stande ist die von den Elektrodenaktivmaterialien einwirkenden Kräfte durch Volumenausdehnung auszugleichen, ohne den Kontakt zur Anode und Kathode nach erfahrenen Lastwechseln zu verlieren. Das derzeit noch schwerwiegendste Hindernis ist die vor allem bei niedrigen Temperaturen vorherrschende geringe Ionenleitfähigkeit des Polymers, welche eine Hochleistungsanwendung bislang nicht zulässt. Die Prognose zur marktrelevanten Kommerzialisierung ist stark facettenreich und liegt nach den meisten Literaturquellen im Jahr 2025 [2.92].

Ein weiterer Hauptforschungsthemenkomplex betrifft das Anodenmaterial. Das momentan standardmäßig verwendete Graphit ist vergleichsweise gut verfügbar und zylendenfest, jedoch beschränkt es die Anzahl der interkalierbaren Lithiumionen auf ein niedriges Niveau. Sinnvoll scheint hier der Einsatz von reinem Lithiummetall zu sein. Da aber hierbei kein geregelter Mechanismus zur Lithiumionenabscheidung während des Ladevorgangs vorläge, käme es bereits nach wenigen Zyklen zu einem internen Kurzschluss aufgrund des zu erwartenden Dendritenwachstums. Durch Lithiumlegierungsbildende Stoffe wie Silizium oder Zinn werden ähnlich hohe Energiedichten wie beim Reinmetall erreicht. Die Herausforderung bei diesem Ansatz ist die exorbitante Materialausdehnung durch Lithiierung, die ebenfalls in einer unbefriedigenden Zyklenstabilität resultiert. Zur Verbesserung der Streckgrenze, Bruchresistenz, Transportdistanzen und Lithiumkonzentrationsgradienten ist eine Nanostrukturierung der Aktivmaterialkörnung oder Partikelgröße zweckdienlich. Dem entgegenstehend sind allerdings der Herstellungsaufwand und die Reaktivität, die wegen der extrem hohen spezifischen Oberfläche zu parasitären Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten und damit zu Sicherheitsproblemen im Umgang führt. Die Unterdrückung des mechanischen Stresses stellt einen Kompromiss mit der Batterieleistungsfähigkeit dar. Entsprechend sind auch für Legierungen Matrixmaterialien notwendig, welche zum einen hohe mechanische Spannungen aushalten und zum anderen niedrige Elastizitätsmodule aufweisen. Die Wirtsstruktur kann entweder direkt an der Lithiumeinlagerung teilhaben oder nur elektronenleitend sein beziehungsweise sogar einhergehend als Stromableiter fungieren. Bereits in marktverfügbaren Zellen umgesetzt ist beispielsweise die Einlagerung von Siliziumpartikeln in eine konventionelle



Graphitstruktur [2.93], welche die voluminöse Expansion schadensfrei verarbeiten kann. Andere Ansätze wählen nanostrukturiertes Graphit als Trägermaterial etwa für oberflächenverkleinernde Zinnoxidabscheidungen [2.94], da die Ausdehnung von Dünnschichten nicht zu einer Zermahlung der Legierung führt. Zum Schutz der beim Lithiieren übermäßig stark beanspruchten Randschichten ist fernerhin eine stabilisierende Beschichtung durch Acetylenruß oder Kohlenstofffasern beziehungsweise Zirkoniumoxid oder Aluminiumoxid vorstellbar [2.95]. Im Hinblick auf eine nach adäquater Zyklenzahl erreichbare reversible Kapazität ist bei Lithiumlegierungsanoden bisher jedoch keine Verbesserung gegenüber Graphit erzielt worden, weswegen bisweilen kein verlässlicher Zeitpunkt für eine etwaige Kommerzialisierung angegeben werden kann. Unabhängig von den jeweiligen Anodenaktivmaterialien sollten für die Gestaltung der Lade- und Entladestrategien Kristallgitter- beziehungsweise Sortierumwandlungsphasen präzise bestimmt und entweder beaufschlagte Stromstärken degradationsmilde während des kritischen Prozesses angepasst oder ein Durchfahren dieser Bereiche konsequent vermieden werden. Letzteres ist nur dann zweckmäßig, wenn trotz der zumeist wesentlichen Einschränkung der maximal möglichen Beladung eine höhere Elektrodenkapazität gegenüber bisherigen Standardmaterialien bewerkstelligt wird.

Kathodenseitig konzentriert sich ein Großteil der Entwicklungsvorhaben auf die Substitution der Übergangsmetalle durch günstigere oder eine höhere Energiedichte erreichende Alternativen. Außerdem werden lithiumreiche Schichtoxide vom Typ  $\text{Li}(\text{LiNiCoMn})\text{O}_2$  mit einer gravimetrischen Kapazität von 270 Ah/kg [2.96] synthetisiert, bei denen zusätzlich Lithiumionen in die Übergangsmetallschichten reversibel eingelagert werden. Einen relativ hohen Entwicklungsstand weist die Lithiumschwefelbatterie auf. Die eingesetzte Schwefelkathode zeichnet sich durch eine geringe Masse, die sich sehr positiv zumindest auf die gravimetrische Kapazität auswirkt und eine hohe Rohstoffverfügbarkeit sowie toxikologische Unbedenklichkeit aus. Entsprechend der nachstehenden Formel können während der legierungsbildenden Reaktion zwei Lithiumionen im Redoxpaar gespeichert werden.



Dabei wird bei einem mit Lithiummetall auftretenden Elektrodenpotenzialunterschied von 2,24 V eine theoretische Kapazität von 1.675 Ah/kg erreicht [2.97]. In den bisher demonstrierten Zellen unter Langzeitzyklisierungsbelastung kann davon nur ein Bruchteil ausgenutzt werden, sodass die tatsächliche Kapazität zirka 250 Ah/kg beträgt [2.98]. Nachteilig bei der Lithiumschwefelbatterie sind die niedrigen realisierbaren Stromraten aufgrund der geringen Leistungsfähigkeit durch die Reaktionsträgheit der nichtleitfähigen Schwefelkomponenten sowie die noch unbefriedigende Zyklenstabilität. Mit einer Kommerzialisierung wird in fünf bis sechs Jahren gerechnet [2.99]. Ein besonders verheißungsvolles Konzept ist das der Lithiumluftbatterie, da das Aktivmaterial der Kathode aus der Umgebungsluft entnommen wird und somit nicht mitgeführt werden muss. Als Kathodeninaktivmaterial wird poröser Kohlenstoff eingesetzt, durch welchen die Sauerstoffdiffusion stattfindet. Die beiden nach dem Funktionsprinzip auftretenden Hauptreaktionsgleichungen während der Stromspeicherung und -abgabe sind nachfolgend aufgeführt; auch hierbei werden zwei Lithiumionen im Redoxpaar gespeichert.



Mit einer Zellspannung gegen Lithiummetall von 2,91 V unter Bildung von Lithiumoxid (nach Formel 36) beziehungsweise 2,96 V unter Bildung von Lithiumperoxid (nach Formel 37) lässt sich jeweils

eine theoretische Kapazität von 1.168 Ah/kg und 1.794 Ah/kg erzielen [2.100]. Da der Umgebungssauerstoff während des Entladevorgangs eingelagert wird, nimmt der Energiespeicher unterdessen signifikant an Masse zu. Im vollgeladenen Zustand beträgt die theoretische Kapazität entsprechend 3.681 Ah/kg [2.100]. Beim Ladevorgang muss aufgrund von Nebenreaktionen ein hohes Überpotenzial überwunden werden, weswegen der coulomb'sche Wirkungsgrad nur bei zirka 65% liegt [2.101]. Infolge der offenen Zellstruktur finden außerdem parasitäre Reaktionen durch den Eintrag von Stickstoff, Wasser und Kohlenstoffdioxid statt und es kommt zu einer kontinuierlichen Elektrolytverdunstung. Nach dem gegenwärtigen Entwicklungsstand wird durch Maßnahmen gegen die genannten systembedingten Nachteile noch eine tatsächliche Kapazität von 240 Ah/kg erreicht [2.102], wobei bislang von keiner akzeptablen Zyklisierbarkeit berichtet wurde. Neben dem Problem des ungeordneten Abscheidens beim Einsatz von Reinmetallanoden stellt die Degradation durch den enthaltenen Sauerstoff eine wesentliche Herausforderung dar. Außerdem existiert kein Elektrolyt, der alle Anforderungen im Hinblick auf die Potenzialniveaus und die Systemkonstruktion langzeitstabil erfüllt. Eventuell könnte das Aufdrucken einer permeablen Schutzschicht auf die Anode an diesem Punkt einen Technologiesprung hervorrufen [2.103]. Nichtsdestotrotz ist auf absehbare Zeit nicht mit einer Markteinführung der Lithiumluftbatterie zu rechnen; dies schließt artverwandte Technologien wie die Natrium-, Silizium-, Aluminium- und Magnesium-Luft-Batterien ein, welche, obschon der geringeren zu erwartenden Energiedichte, aufgrund ihres Gefüges aus Materialien mit einem höheren Grad an Verfügbarkeit ebenfalls interessante Alternativen sind.

### 3. Verfahren zur Zustandsbestimmung

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Messmethoden zur Aufnahme und anschließenden Bewertung der Zustandsparameter von Lithiumionenbatteriezellen vorgestellt. Die einzelnen Abschnitte sind in sich konsistent und können entsprechend der Interessenslage getrennt voneinander erfasst werden. Voraussetzung zum Nachvollziehen des Experimentteils ist in besonderer Weise die Vertrautheit mit Unterabschnitt 3.2.1, in welchem die Funktionsweise der für die Zustandsmessungen in Kapitel 4 eingesetzten Bragg-Gittersensoren erläutert wird. Für die im Kapitel 5 dargelegten Entwicklungsschritte zur Realisierung eines polymeroptischen Sensorsystems ist ferner Unterkapitel 3.2.2 substantiell, da eine planar integrierbare Auswertungsmöglichkeit für Bragg-Gitter in Form des Zeilenwellenleitergitters eingeführt wird.

#### 3.1 Elektrische Kenngrößen

Für Lithiumionenbatterien existieren zur Erfassung von relevanten Messdaten elektrische, mechanische, optische und chemische Verfahren, die mitunter kombiniert werden können, um Vorteile aus den verschiedenen Prinzipien für einen tiefgreifenderen Erkenntnisgewinn zusammenzuführen. Eine besonders wichtige Eigenschaft ist dabei die Echtzeitfähigkeit, um beispielsweise Gefahrensituationen verzögerungsfrei wahrzunehmen. Im Labormaßstab sind auch sehr langwierige, kostenintensive und nur unter bestimmten Zustandsparametern gültige Analysemethoden sowie post mortem Untersuchungen von Interesse, da hieraus eine Expertise für die Betriebsführungsoptimierung und Technologiefortentwicklung generiert werden kann. Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik erfolgt vor allem die Batterieüberwachung quasi ausschließlich anhand elektrischer Kenngrößen.

##### 3.1.1 Grundzustandsvariablen

Die wichtigste Zustandsvariable der Lade-, Gesundheits- und Sicherheitszustandsanalyse einer Batteriezelle ist die Spannung in der Einheit Volt, welche sich entsprechend der Formel 4 aus der Differenz der beiden Elektrodenpotenziale ergibt. Da keine Umpolung stattfindet, stellt eine Batterie eine Gleichspannungsquelle dar. Für Lithiumionenbatterien mit Graphitanode und Lithiumnickelkobaltmanganoxidskathode liegt der Messbereich zwischen 3,0 und 4,2 V und die Nennspannung bei 3,7 V. In Modulen werden einzelne Zellen oftmals in Reihe mit zwölf oder 13 Einheiten zusammengeschaltet, sodass sich eine Modulspannung von 44,4 V beziehungsweise 48,1 V ergibt. Nach letztgenannter Konfiguration wird wiederum mit acht Modulen in Reihenschaltung eine Gesamtbatteriespannung von 384,8 V erreicht, was dem typischen Spannungsniveau der Elektrofahrzeugtraktion entspricht. Zur Erhöhung der Kapazität werden einzelne Module zusätzlich parallelgeschaltet. Gemäß dem dargestellten Betriebsfenster muss durch die Spannungsmessung insgesamt ein Bereich von 0–480 V abgedeckt werden, wobei aufgrund des hohen Gefahrenpotenzials gerade für Lithiumionenbatterien eine Einzelzellspannungsüberwachung mit einem Messbereich von 0–5,0 V unabdingbar ist. Durch die Trägheit der internen Diffusionsprozesse ist eine Wertaufnahme mit einer Geschwindigkeit von 1 Hz in den meisten Anwendungsfällen ausreichend. Wichtig ist die Unterscheidung zwischen der Ruhe- und Betriebsspannung. Temperatur- oder alterungsbedingt können durch verzögerte elektrochemische Reaktionen in Phasen starker elektrischer Belastung Unter- und Überspannungen auftreten. Daher ist

eine verlässliche spannungsmäßige Zustandsbestimmung nur mittels lade- und entladestromfreier Ruhespannungsmessung möglich. Abhängig von der eingesetzten Zellchemie lassen sich mitunter auch durch genau detektierte Charakteristika im Spannungsverlauf Ladezustände abschätzen. Dies erfolgt vornehmlich in Kombination mit anderen Messverfahren, worauf im Verlauf dieses Kapitels eingegangen wird.

Während Blei-Säure-Batterien einen ausgeprägten ladezustandsabhängigen Spannungsverlauf zeigen, weisen Lithiumionenbatterien weitreichende Konstantspannungsphasen auf; besonders ausgeprägt ist dies beim Anodenmaterial Lithiumtitanat sowie beim Kathodenmaterial Lithiumeisenphosphat. Folglich obliegt der Strommessung eine übergeordnete Bedeutung, wobei ein überaus großer Messbereich abgedeckt werden muss. Der Elektromotor eines Volkswagen ID.3 hat eine elektrische Leistung von 150 kW [3.1], was einem Nennstrom von zirka 400 A entspricht. Durch das Auftreten von Stromspitzen muss der maximal messbare Wert bei etwa dem Fünffachen davon liegen. Gerade Lithiumionenbatterien sind in der Lage, wegen der sich an den zellinternen Grenzschichten ausbildenden Ladungsdoppelschichten, extrem hohe Kurzschlussströme bereitzustellen. Andererseits ist es erforderlich für die Erkennung bestimmter Zellprozesse auch wenige Milliampere messtechnisch erfassen zu können. Eine Einzelzellüberwachung ist aufgrund der Reihenverschaltung und des einhergehenden sensorischen Aufwandes nicht möglich.

Die elektrische Stromstärke in Ampere ist abhängig wie viele Ladungsträger in einer Zeitspanne durch einen Leiterquerschnitt fließen. Dabei wird in senkrechte Richtung ein konisches Magnetfeld hervorgerufen. Sowohl der Ladungsträgerfluss als auch die Magnetfeldwirkung kann für eine Stromstärkemessung ausgenutzt werden. Im Hinblick auf die zu erwartenden hohen Stromänderungsraten, beispielsweise im Elektrofahrzeug durch abwechselnde Phasen der Beschleunigung und Bremsenergie-rückgewinnung, ist eine Messwertabtastung im Millisekundenbereich erforderlich. Außerdem darf das Sensorsystem keine Werthysterese aufzeigen, damit in Lade- und Entladerichtung eine ausgeglichene Ladungsbilanz abgebildet wird, welche Grundvoraussetzung für eine Zustandsbestimmung ist. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die elektromagnetische Störfestigkeit, da aufgrund der umfangreichen Verkabelung einer Batterie und der hohen Ströme aus sensorischer Sicht ungerichtete Magnetfelder auftreten, die potenziell einen Einfluss auf die Messwerterfassung nehmen können. Fernerhin kann es durch den Elektronenfluss oder das sich ändernde Magnetfeld zu einer Erwärmung des Sensors kommen, deren Einfluss durch Kompensation oder geeignete Materialauswahl minimiert werden muss. Für Batterien werden zur Strommessung meist Hall-Elemente verwendet, die mithilfe eines Ringkerns um den Elektronenleiter eine magnetfeldstärke Spannung ausgeben, die proportional zu gewünschter Messgröße ist. Der Vorteil hierbei liegt darin, dass kein Eingriff in den Primärstromkreis stattfindet und eine rückkoppelungsfreie und niederohmige Messung realisiert werden kann. Alternativ dazu existieren Strommesswiderstände (englisch: Shunt), die parallel zum stromdurchflossenen Leiter geschaltet sind. Die über den definierten niederohmigen Widerstand abfallende Spannung ist nach dem ohmschen Gesetz proportional zur Stromstärke. Durch galvanische Trennung der Laststromkreise und Messwerterfassung können auch hier Quereinflüsse minimiert werden. Die kostengünstige und robuste Bauweise ist ein wesentlicher Vorteil der Strommesswiderstände. Für eine Messung mit dem höchstmöglichen Potenzial einer zuverlässigen Zustandsbestimmung wäre eine Kombination aus der Widerstands- und Magnetfeldmessung adäquat. Dieser Punkt wird im späteren Verlauf dieses Kapitels noch einmal aufgegriffen.

Unter Kenntnis der Stromstärke kann die einer Zelle zugeführte und entnommene elektrische Ladung in Coulomb beziehungsweise Amperesekunden aufintegriert werden. Der Wert entspricht dabei dem Vielfachen der Elementarladung. Im Batteriejargon wird die Ladung, unter Ausblendung der Spannung, als Kapazität in Amperestunden bezeichnet. Da sowohl die ladezustandsabhängige Spannungscurve

als auch die Gesamtkapazität einer Zelle im Batteriemanagementsystem hinterlegt sind, stellen diese beiden Variablen den Grundstock der Ladezustandsbestimmung dar. Zur Ermittlung des Gesundheitszustandes ist die verfügbare Entladekapazität die zweckmäßigste Vergleichsgröße. Da die entnehmbare Ladungsmenge bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung ladungsträgerdiffusionsbedingt von der Entladestromstärke und der vorherrschenden Temperatur abhängt, müssen die entsprechenden Parameter vorab definiert werden. In realistischen Betriebsszenarien werden jedoch eher selten ideale Vollzyklen abgefahren, sodass lediglich anhand der fortwährenden Auf- und Abintegration der Ladungsmenge sowie der gegenwärtigen Spannung eine Zustandsabschätzung erfolgen kann. Je besser das Batteriemanagementsystem die Eigenarten einer Zelle kennt, desto verlässlicher wird die Berechnung bewerkstelligt. Vor allem bei überlagernden Effekten durch Degradation ist dieser Prozess oft fehlerhaft. Der Auswertalgorithmus ist daher auf einen umfassenden Erfahrungsdatensatz und kognitive Analysefähigkeiten angewiesen. Außerdem würde das Implementieren zusätzlicher Messgrößen die Genauigkeit und Belastbarkeit der Bestimmung verbessern. Wie im Kapitel 2 anhand der Ausführungen in den Abschnitten 2.3, 2.4 und 2.7 zu den Elektrodenmaterialien und der Alterung dargestellt liefert gerade die Zustandsgröße Aktivmaterialvolumen, welche in Zellen mit festen Gehäuse eine Innendruckänderung und in denen mit flexiblem Hüllenmaterial eine Ausdehnung verkörpert, lade- und gesundheitszustandsabhängige Werte mit hoher Eindeutigkeit.

Neben Spannung und Strom ist die Temperatur eine der drei Basismessgrößen der Zellüberwachung. Fast immer werden Materialien oder Materialkombinationen eingesetzt, die einen möglichst linearen temperaturabhängigen Widerstand aufweisen. Grundsätzlich wird zwischen Kaltleiter (englisch: Positive temperature coefficient thermistor (PTC)) und Heißleiter (englisch: Negative temperature coefficient thermistor (NTC)) unterschieden. Bei ersterem steigt der Drahtwiderstand mit Erhöhung der Temperatur, bei letztgenanntem umgekehrt. Durch das Anlegen eines Konstantgleichstroms ist der entsprechende Effekt über den Spannungsabfall des Sensors detektierbar. Da der Betriebsbereich von Lithiumionenbatterien mit  $-20\text{ °C}$  bis  $60\text{ °C}$  vergleichsweise beschränkt ist, die Reaktionsträgheit zudem zu keinen schnellen thermischen Änderungen führt und Effekte im Zellinneren nur verzögert und unscharf von außen erfasst werden können, werden an die verwendete Sensorik keine besonderen Anforderungen gestellt; eine Messrate von 1 Hz mit einer Auflösung von 0,1 K sind für eine Temperaturerfassung hinreichend. Ein wesentliches Problem stellt für Batterien mit einer Vielzahl an Zellen der Verkabelungsaufwand dar. Für jede Messstelle werden bei den widerstandselektrischen Sensortypen mindestens zwei Zuleitungen benötigt. Vielfach findet deshalb keine Einzelzellenüberwachung, sondern nur eine Auswertung bestimmter Zellen statt. Dabei wird lediglich der Stromableiter des Minuspols kontaktiert, da in Entladerichtung bei niedrigen Lithiierungsgraden an der Anode eine Temperaturspitze auftritt. Aufgrund uneinheitlicher Zelldegradation und einer etwaig von externen Einflussfaktoren bewirkten Alterung ist eine Einzelüberwachung aus sicherheitstechnischer Sicht unerlässlich und auch im Hinblick auf das Zelldesign zweckmäßig. In den meisten Ausführungen von Lithiumionenbatteriezellen sind die Stromableiter nicht gegenüberliegend, sondern nebeneinander angeordnet, was zwar für den Modulaufbau konstruktive Erleichterungen bringt, für die Innenwiderstandverteilung jedoch Nachteile birgt. Mithilfe einer oberflächenabdeckenden Temperaturfeldmessung besteht die Möglichkeit wichtige Informationen in Bezug auf Inhomogenitäten bei verschiedenen Belastungsstufen zu erhalten und damit zusätzlich lokale Degradationen festzustellen. Für die Umsetzung einer orts aufgelösten Untersuchung sind mindestens zwischen drei und fünf Sensorstellen erforderlich, was aufgrund des hohen Verkabelungsaufwandes nicht darstellbar ist. Im Abschnitt 3.2 wird auf optische Sensoren näher eingegangen, mit denen wegen der höheren Messstellenintegrierbarkeit eine größere Anzahl an Sensoren realisiert werden kann; die Dokumentation entsprechender Experimente erfolgt in Kapitel 4.

### 3.1.2 Dehnungsüberwachung

Durch die Interkalation von Lithiumionen zeigen die Aktivmaterialien der Elektroden eine deutliche Volumenausdehnung, die sich vor allem bei Pouch-Zellen in einer ladungszustandsabhängigen Dickenzunahme äußert. Anode und Kathode tragen entgegengesetzt zu diesem Effekt bei, wobei die Expansion beispielsweise von Graphit gegenüber Lithiumkobaltoxid ungefähr dreimal stärker ist, sodass die Zelldicke mit der Erhöhung des Ladezustandes wächst. Aufgrund der Dünnschichtstapelstruktur innerhalb der Zellen ist die Volumenzunahme in Richtung der Schichthöhe entscheidend, in Längs- und Querrichtung ist dagegen oftmals sogar ein Schrumpfen zu beobachten [3.2]. Durch die meist rechteckige Zellbauform tritt die größte Ausdehnung am Zellmittelpunkt in Längsrichtung auf. Da sich auch thermische Effekte unter Beteiligung der Aktivmaterialien, Stromableiter, Grenzschichten und Hüllenmaterialien sowie des Elektrolyten auf das Dehnungsverhalten auswirken, ist das auf der Oberfläche detektierbare Signal überlagert. Dies gilt in besonderem Maß, wenn durch Degradationseffekte, wie etwa dem Grenzschichtwachstum durch Lithiummetallisierung, weitere Einflussfaktoren hinzukommen. Eine geradezu signaldominierende Auswirkung hat überdies eine Ausgasung des Elektrolyten. Das entstehende Gasvolumen expandiert viel stärker als Festkörper mit einem Anstieg der Temperatur. Zur Entflechtung der Messwertbestandteile ist entweder ebenfalls eine orts aufgelöste Feldmessung, eine Zusammenführung verschiedener Zustandsgrößen oder eine Messwerterfassung direkt am Reaktionssort erforderlich. Die Ausdehnung einer einzelnen Batteriezelle kann eindimensional mithilfe eines Dilatometers oder Wegsensors erfasst werden [3.3]. Für eine integrative Messung innerhalb eines Moduls sind jedoch planare Sensorelemente notwendig, welche das Dickenwachstum als Wegstreckenverlängerung bestimmen. Eine kommerzielle Batteriezelle für Elektromobilitätsanwendungen ist exemplarisch 220,00 mm lang und 12,50 mm stark. Während der Vollladung erfolgt eine Zunahme an Dicke um zirka 2,5% [3.4]. Zur Abschätzung der Längenänderung wird die Form der Pouch-Zelle einer Ellipse angenähert. Der Ellipsenumfang  $u_{\text{Ellipse}}$ , mit den Halbachsen  $a = 110,00$  mm und  $b = 6,25$  mm beziehungsweise  $b = 6,41$  mm, wächst nach der getroffenen Vereinfachung durch die Lithiierung von 442,67 mm um 0,12 mm.

$$u_{\text{Ellipse}} \approx \pi \cdot (a + b) \cdot \left( 1 + \frac{3 \cdot \left( \frac{a-b}{a+b} \right)^2}{10 + \sqrt{4 - 3 \cdot \left( \frac{a-b}{a+b} \right)^2}} \right) \quad (38)$$

Bezogen auf eine Oberflächenseite entspricht dies einer zu erwartenden Ausdehnung um 58,82  $\mu\text{m}$  beziehungsweise auf Meterskalierung um 267  $\mu\text{m}/\text{m}$ . Für eine hinreichende Genauigkeit zur Untersuchung zustandsverändernder Prozesse ist daher ein Auflösungsvermögen von 2–3  $\mu\text{m}/\text{m}$  bei einer Messrate von 1 Hz erforderlich. In der Gruppe der elektrischen Sensoren erfüllen Dehnungsmessstreifen die genannten Voraussetzungen. Die Messung erfolgt in einer Ausdehnungsvorzugsrichtung durch die mäandrische Form eines Drahts dessen Querschnitts- oder Längenvariation zu einer Änderung des Widerstandes führt. Analog zu den Temperatursensoren wird am Messstreifen ein Konstantstrom angelegt und die über den Sensor abfallende Spannung mithilfe einer Wheatstone'schen Messbrücke, weitergehend kompensiert von der Temperatur, mit drei oder vier Zuleitungen abgegriffen. Ein bestehendes Problem ist die thermische Ausdehnung des Materials, welche für das eigentliche zustandsabhängige Dehnungssignal nicht von Interesse ist, jedoch die Messwerterfassung überlagert. Aus diesem Grund sind zusätzliche Temperatursensoren neben der Ausdehnungsmessung maßgeblich, was den bereits hohen Verkabelungsaufwand noch einmal intensiviert und außerdem eine gesteigerte

Quergrößenempfindlichkeit gegenüber magnetischen Feldern bewirkt. Spannung, Strom und Temperatur sind die fundamentalen Zustandsgrößen bei der Überwachung von Lithiumionenbatterien. Aus jenen lassen sich sekundäre Größen wie Kapazität, Ladung und Leistung sowie auch Widerstände bestimmen. Als zusätzliche Variable existiert die Dehnung, mit der vor allem materialspezifische Zustände bewertet werden können. Im nächsten Abschnitt werden ausgewählte komplexere Verfahren vorgestellt, in welchen zum Teil unterschiedliche Messgrößen miteinander kombiniert werden, um beispielsweise anoden- und kathodenseitige Prozessen voneinander zu trennen oder irreversible Vorgänge von reversiblen zu unterscheiden.

### 3.1.3 Charakterisierungsmethoden

Eine der bekanntesten Charakterisierungsmethoden ist die Impedanzspektroskopie zur Bestimmung von frequenzabhängigen Wechselstromwiderstände. Die Untersuchung erfolgt meist galvanostatisch, damit es währenddessen nicht zu einer Änderung des Ladezustandes kommt. Das Resultat ist eine Aufteilung imaginärer und realer Impedanzteile, die entweder als Ortskurve in einem Nyquist-Diagramm oder als Frequenzfunktion in einem Bode-Diagramm gegenübergestellt werden. Analysiert wird zumeist ein Frequenzbereich von 10 mHz bis 10 kHz, wobei gerade die für die langsamen Frequenzen benötigte Dauer keine wirkliche Echtzeituntersuchung zulässt. Der Kurvenverlauf ist für die einzelnen Zelltypen charakteristisch und verändert sich mit dem Ladezustand, der Temperatur und der Alterung nach spezifischen Gesichtspunkten. Während der Vermessungen etwaiger Degradationen sollte demzufolge stets die gleiche Temperatur und ein einheitlicher, für ein lineares Profil möglichst mittlerer Ladezustand vorherrschen. Im Kurvenbereich 10 mHz bis 350 mHz dominieren Diffusionsprozesse, zwischen 350 mHz und 32 Hz werden Ladungstransfervorgänge und Doppelschichtübergänge dargelegt, zwischen 32 Hz und 1 kHz wirken sich vor allem Änderungen an der Feststoffelektrolytgrenzschicht aus und im Abschnitt 1 kHz bis 10 kHz werden induktive Verhalten aufgezeigt [3.5]. Ein ohmsches Verhalten liegt dann vor, wenn der Imaginärteil gleich Null ist. Die Zelle ist in diesem Bereich, der vornehmlich bei einer Frequenz um 1 kHz liegt, ein quasi ohmscher Widerstand. Die hauptsächlich einflussnehmenden Parameter sind hierbei der Elektrolytwiderstand, welcher sich aus der leitsalzkoncentrationsabhängigen Leitfähigkeit ergibt, der Stromableiterwiderstand und Aktivmaterialwiderstand. Die Kontaktwiderstände zwischen Ableiter und Aktivmaterial erzeugen dagegen Halbkreise im hochfrequenten Bereich, welche jedoch vom induktiven Verhalten, was besonders bei Rundzellen ausgeprägt ist, überlagert werden. In diesem Abschnitt tritt mit einsetzender Alterung wenig Veränderung ein, der charakteristische Verlauf ist vielmehr von der individuellen Bauart der Zelle und der Elektrodenform abhängig. Der Umstand ist dahingehend nachteilig, dass nur die Vermessung hoher Frequenzen Quasi-Echtzeituntersuchungen zulässt. Während der Umladungszyklen können die Analysen bei vorab definierten Ladezuständen unter Berücksichtigung der gegenwärtig vorherrschenden Temperatur initiiert werden. Jedoch ist es nur möglich die Resultate zu vergleichen, wenn unterdessen keine Veränderung des Ladezustandes eintritt. Im Frequenzbereich unter 1 kHz zeigt sich das kapazitive Verhalten durch zwei Halbkreise bis 32 Hz und bis 350 Hz sowie eine anschließenden geraden Endlinie [3.5]; Bei neuen Zellen sind die beiden Halbkreise nicht zu unterscheiden. Vor allem die Übergangspunkte 1 kHz, 32 Hz und 350 mHz sind für einen Vergleich verschieden degradiert Zellen zweckdienlich, zwischen 1 kHz und 32 Hz dominiert dabei der anodische und zwischen 32 Hz und 350 mHz der kathodische Einfluss. Neben dem zeitlichen Aspekt der eigentlichen Messung stellen alterungs-, temperatur- und ladezustandsabhängige Relaxationen durch einen diffusionsgesteuerte Konzentrationsausgleich in den niederen Frequenzabschnitten ein zusätzliches Problem dar.

Die Impedanzspektroskopie ist daher im laufenden Zellbetrieb nur unter bestimmten Einschränkungen implementierbar. Durch eine Beschränkung der Messfrequenz auf einen Bereich um 1 kHz kann die praktische Relevanz dieser Methode über den Labormaßstab erhöht werden. Demgegenüber ist eine Untersuchung kapazitiver Effekte nur wenig praktikabel, da weder Ladung noch Entladung in ausreichender Länge unterbrochen werden können. Eine alternatives beziehungsweise ergänzendes Analyseverfahren ist die Stromsprungantwort für die Vermessung von Gleichstromwiderständen. Durch einen von der Zellkapazität in seiner Intensität abhängenden Strompuls von zirka 10 s wird ein entsprechend langer Spannungsabfall hervorgerufen [3.6]. Die Pulshöhe stellt einen Kompromiss aus Signal-zu-Rausch-Verhältnis und dem Vermeiden von Ladezustandsänderungen sowie Verlustwärme dar. Anhand der Spannungsdifferenz und der Relaxationskurve können Rückschlüsse auf das Diffusionsverhalten der Ladungsträger gezogen werden. Auch hierbei sind für Alterungsuntersuchungen ein einheitlicher Ladezustand und gleiche Temperaturen essenziell. Nichtsdestotrotz ist eine Implementierung aufgrund der geringen Messzeit in den laufenden Betrieb realisierbar, sodass in Kombination mit dem ohmschen Anteil der Wechselstromwiderstandsmessung auch der Diffusionsbereich untersucht werden kann. Mit der Stromsprungantwortmethode ist im Gegensatz dazu keine Abbildung des hochfrequenten, induktiven Abschnittes möglich.

Ein großes Potenzial für batteriemanagementsystemintegrierbare Messmethoden wird in den Differenzierungsverfahren gesehen. Zur Trennung von Anoden- und Kathodendegradationen eignet sich vor allem die Differenzspannungsanalyse. Obwohl durch beide Elektroden der gleiche Strom fließt, ändern sich die jeweiligen Potenziale in unterschiedlicher Weise. Durch die genaue Untersuchung von Lade- und Entladekurven sind verschiedene Abschnitte mit variierenden Spannungsanstiegen beziehungsweise -abfällen bei unveränderter Umladestromstärke feststellbar. Mithilfe der inkrementellen Betrachtungsweise der Zellspannungsänderung und der einhergehend umgesetzten Ladungsmenge  $dV/dQ$  lassen sich durch die Betrachtung der Spannung über  $dV/dQ$  aktivmaterialinterne Phasenumwandlungen und durch  $dV/dQ$  über die Zellkapazität Phasengleichgewichte darstellen [3.7]. Gerade bei Lithiumeisenphosphatzellen ist dies bedeutend, da die Spannung über einen weiten Ladezustandsbereich konstant bleibt. Es existieren drei Hauptbereiche, mit deren Hilfe sich anoden- und kathodendominante Vorgänge unterscheiden lassen. In Laderichtung erstreckt sich der erste Abschnitt von einem Ladezustand von 0% bis zu einem Lithiierungsgrad der Anode von 50%. Hierbei sind die charakteristischen Ausschläge mit den in Abbildung 2.2 dargestellten Umwandlungen kongruent und somit von der Anode hervorgerufen. Vor allem die Phasenumwandlung bei  $Li_{0.5}C_6$  ist signifikant. Der dritte Bereich für sehr hohe Ladezustände zeigt hauptsächlich Kathodeneffekte, da die Anode ein konstantes Verhalten bei hoher Lithiierung aufweist; Ausschläge im Spektrum stehen im Zusammenhang mit der in Abbildung 2.6 aufgezeigten Materialveränderung. Der Abschnitt 2 beginnt bei  $Li_{0.5}C_6$  und endet bei einem Ladezustand von 100%. Anhand der Verschiebungen der einzelnen Bereiche zueinander lassen sich die detektierten Änderungen der jeweiligen Elektrode zuordnen. Wichtig bei diesem Verfahren ist, dass die beaufschlagte Stromstärke möglichst gering, im besten Fall  $< C/20$ , ist, damit keine überlagernden Temperatureffekte auftreten. Dieser Aspekt schränkt freilich die Praxistauglichkeit der Differenzspannungsanalyse ein, obschon durch kontinuierliche Betrachtung der inkrementellen Schritte vor allem in Laderichtung kritische Abschnitte mit Phasenumwandlungen erkannt und mittels Anpassung des zugeführten Stroms Degradationsprozesse eingeschränkt werden könnten.

Zur Trennung von anoden- und kathodenseitigen Vorgängen ohne Änderung der Lade- und Entladestrategie ist ein fortwährendes Aufintegrieren des Batteriestromes durch Coulometrie zweckdienlich. Durch einen Vergleich der eingeladenen und entnommenen Ladungsmenge in bestimmten Ladezustandsabschnitten ist eine Ermittlung des Zellwirkungsgrades möglich, der wiederum Informationen



über Degradationsprozesse, die in einer Senkung der coulomb'schen Effizienz resultieren, darlegt. Fernerhin wird anhand einer Verschiebung der Lade- und Entladepunkte eine Auskunft über Nebenreaktionen an beiden Elektroden generiert, mit welcher etwa der jeweilige Lithiierungsgrad bestimmt werden kann [3.8]. An der Anode führen Elektrolytreduktion und Grenzschichtwachstum zum Konsum von Aktivlithium aus dem Wirtsmaterial und damit zu einer Verringerung des Beladegrades. Beim Entladen wird dadurch frühzeitig die Entladeschlussspannung erreicht. Da sich die Ladeschlussspannung jedoch vor allem wegen des Potenzialanstiegs der Kathode einstellt und nicht vom flachen Anodenpotenzialverlauf beeinflusst wird, verkleinert sich das Zyklisierfenster, was einer irreversiblen Kapazitätsabnahme entspricht. Kathodenseitig bewirkt eine Elektrolytoxidation und Übergangsmetallauflösung eine Abnahme des Potenzialniveaus, da sich einhergehend Lithiumionen in die Struktur einlagern. Dieses steht bei der nächsten Ladung wieder als Aktivlithium zur Verfügung, sodass zwar die coulomb'sche Effizienz sinkt, die Kapazitätsabnahme aber reversibel ist. Bei Prozessen mit beidseitiger Auswirkung, wie dem Abscheiden der gelösten Übergangskathodenmetalle auf der Anode oder Elektrolyt-Shuttle-Reaktionen, ist Lithiumverbrauch an Anode identisch zur Lithiumeinlagerung in die Kathode, sodass ebenfalls keine irreversible Veränderung des zyklisierbaren Lithiums auftritt, sondern nur eine Reduzierung des nutzbaren Energieinhaltes einer Batteriezelle; die Voraussetzung dafür ist, dass es unterdessen zu keiner Degradation des Elektrodenmaterials kommt.

Nicht nur mithilfe ladungsspezifischer Charakteristika, sondern auch durch thermische Besonderheiten lassen sich Phasenveränderungen feststellen. Während exothermer oder endothermer Reaktion treten in Lade- und Entladerichtung auffällige Temperaturvariationen auf, obwohl etwa elektrische Parameter konstant bleiben. Die Zelltemperatur steht im Einfluss der jouleschen Wärme, abhängig vom Zellwiderstand sowie der Stromstärke und der zeitlichen Entropieänderung  $\Delta S$ , abhängig vom Strom, der Spannung und der Temperaturstufe. Beim Einsetzen des Ladens einer Zelle fällt die Entropie in einem ungefähren Ladezustandsbereich zwischen 0–20% sehr stark ab. Anschließend erfolgt zwischen 20–40% ein Abfall auf einem deutlich niedrigeren Niveau. Im Bereich 40–80% ist die Änderung dagegen positiv, sodass eine etwaige Erwärmung der Zelle nur durch die joulesche Wärme bewirkt wird. Bei hohen Ladezuständen zwischen 80–100% stellt sich wieder ein leichter Abfall der Entropie ein [3.9]. Anhand des Verlaufs können thermodynamisch kritische Übergänge aufgezeigt werden, wobei starke Änderungen ein Anhaltspunkt für Umsortierungsprozesse sind, an denen eine Anpassung der Lade-strategie im Hinblick auf eine geringere Alterung zweckdienlich wäre. Außerdem ist es möglich durch die Kenntnis endothermer und exothermer Bereiche von der auf der Oberfläche gemessenen Temperatur auf die tatsächliche Zellinnentemperatur während der einzelnen Phasen zu schließen. Bei sehr geringen Lade- und Entladeraten ist die joulesche Wärme vernachlässigbar, sodass nur der Entropieeinfluss darstellbar ist.

Der dritte Hauptparameter für inkrementelle Messungen ist die mechanische Ausdehnung, welche durch den Einsatz planarer Sensoren als Dehnungsmesswert der Pouch-Zelloberfläche vorliegt. Das Signal setzt sich aus der Aktivmaterialvolumenexpansion infolge der Interkalationsprozesse, der thermischen und alterungsbedingten Ausdehnung zusammen. Mithilfe einer simultanen Messwertaufzeichnung des Dehnungs- und Temperaturfeldes lässt sich der jeweilige Einfluss auf das Zellvolumen durch Temperatur und Lithiumionenumladung abhängig vom Ladezustand zuordnen. Das auf der Oberfläche detektierte Signal ist dabei wegen des gestapelten Aufbaus und puffernden Elektrolyten sowie Hüllenmaterials unschärfeüberlagert. Ideal wäre folglich eine Sensorpositionierung direkt am Reaktionsort, wobei inhomogenitäten erzeugender Eingriff in das Zellinnere für einen praxisrelevanten Einsatz nicht zweckdienlich ist und metallische Fremdkomponenten in der korrosiven Umgebung schnell degradieren und die Funktionalität des Speichers beeinträchtigen würden. Zur Charakte-

risierung des genauen Zellverhaltens und Zuordnung der einzelnen Vorgänge zum resultierenden extern erfassten Messsignal ist im Labormaßstab eine Untersuchung der Elektroden sowie des Elektrolyten bedeutsam. In den Abschnitten 4.2 und 4.3 wird gezeigt wie mithilfe inerter optischer Sensoren eine langzeitstabile Analyse des Dehnungsverhaltens der Anode und eine Messung der Elektrolytbrechungszahl realisiert werden kann.

Im Hinblick auf die Gesundheitszustandsbestimmung ist die Lithiummetallisierung von Interesse, da sich dieser teilweise reversible Prozess stark auf das Zellvolumen auswirkt. In den Betrachtungen zu Formel 38 wird ein durch Lithiuminterkalation zu erwartendes Dickenwachstum für kommerzielle Pouch-Batteriezellen von beidseitig zirka 150  $\mu\text{m}$  festgestellt. Durch die Metallisierung vor allem der Anode kann über die Lebensdauer eine permanente Zunahme von 50  $\mu\text{m}$  hervorgerufen werden [3.10]. Das extern detektierte Dehnungssignal wird aufgrund irreversibler Vorgänge gesamtheitlich und losgelöst vom gegenwärtigen Ladezustand zu höheren Werten ansteigen. Zusätzlich wächst auch der maximale Dehnungshub infolge der erhöhten reversiblen Lithiumabscheidung durch zunehmend gehemmte Diffusionsprozesse. Hierbei tritt bei einer CCCV-Ladung am Übergang der beiden Phasen eine Dickenüberhöhung auf, welche im Fall hoher Laderaten und tiefer Temperaturen verstärkt ausgeprägt ist. Nach der Reduzierung des Ladestromes im CV-Abschnitt erfolgt eine nachträgliche Einlagerung der Lithiumionen in die Wirtsstruktur unter Abbau der zuvor aufgetretenen Metallisierung. Beispielsweise führen extern detektierbare thermische Inhomogenitäten zu einer unterschiedlich starken Dickenänderung über das Oberflächenprofil. Aufgrund der strukturellen Gegebenheiten und der niedrigeren Temperaturen wird die reversible Metallisierung deshalb, verstärkend bei geringen Laderaten, zuerst am Zellrand erwartet. Die unbeständige lokale Ausdehnung kann durch Relaxation während einer Beobachtungsphase bestimmt werden. Bei einem Ladezustand von etwa 90% ist die Ungleichheit im Profil am größten [3.10]. Demgegenüber ist die irreversible Dickenänderung weitestgehend homogen verteilt und nimmt mit steigender Zyklenzahl kontinuierlich zu. Die gesamte Zellvolumenvariation wird von den Elektroden und zuvörderst von der Anode dominiert; eine im externen Dehnungssignalverlauf feststellbare Gasbildung tritt vorwiegend erst bei einer Zyklisierung außerhalb der Spezifikationsgrenzen auf. Während der ersten 50 Umladezyklen tragen das Anschwellen der polymeren Komponenten wie Separator und Bindematerial sowie das Grenzschichtwachstum besonders stark zur irreversiblen Ausdehnung bei. Nach den zuvor angenommenen Zelldimensionen ist von einer Dickenzunahme von zirka 50  $\mu\text{m}$  und weiteren 30  $\mu\text{m}$  je 100 Zyklen auszugehen [3.11]. Beim Erreichen einer Zyklenzahl von ungefähr 500 sind reversible Dehnung durch Vollladung und irreversible durch Degradation demnach gleichbedeutend. Anfänglich stark reversible Bereiche altern schneller, sodass sich die umkehrbare Dickenänderung mit der Zyklenzahl homogenisiert, weil die betroffenen Segmente mit Degradation weniger intensiv an den elektrochemischen Prozessen beteiligt sind. An den grundsätzlich stärker belasteten Ableiterbereichen ist ein höheres irreversibles Dickenwachstum feststellbar [3.11]. Anhand des geschilderten Vorgangs und einer kontinuierlichen ortal aufgelösten Ausdehnungsüberwachung kann ein Rückschluss auf konstruktive Mängel im Zelldesign für bestimmte Belastungsprofile gezogen und damit ein wesentlicher Beitrag zur Herstellungsoptimierung geleistet werden.

Für prismatische Lithiumionenbatteriezellen mit festem Gehäuse ist das Grenzschichtwachstum und eine etwaige Elektrolytausgasung mit einem Anstieg des Zellinnendrucks verbunden. Auch Pouch-Zellen im Verbund sind mit einer Vorpresskraft versehen und können folglich nur in begrenztem Maß zellinterne Prozesse durch Volumenexpansion und -kompression ausgleichen. Die Stärke der von außen beaufschlagten Verspannung wirkt sich auf die Lebensdauer aus. Da dieser Umstand bislang nur unzureichend untersucht ist, wäre zum einen eine Zusammenführung des Druckverhaltens von prismatischen Zellen mit der Dehnungscharakteristik von Pouch-Zellen erforderlich und zum anderen ein

Rückschluss des von außen erfassten Dehnungsmesssignals auf den vorherrschenden Innendruck unter Berücksichtigung der Vorspannkraft. Eine praxisnahe Untersuchung von Batteriezellen im Pouch-Format ist demgemäß vor allem im Verbund zweckdienlich, da Einzelzellen ein abweichendes Verhalten aufweisen. Es wird davon ausgegangen, dass besonders die Deformation des Separators wegen des einhergehenden Porenverschlusses und der darauf resultierenden Innenwiderstandserhöhung zu einem höheren Verschleiß unter Verpressung beiträgt [3.12]. Entscheidend ist außerdem der Einfluss der Variable Druck auf die elektrochemischen Reaktions- und Diffusionsparameter, was jedoch bislang wenig Beachtung findet. Bei Pouch-Einzelzellen besteht, wie oben erläutert, unter der Voraussetzung einer Betriebsweise in den Spezifikationsgrenzen eine lineare Abhängigkeit des Ausdehnungsverhaltens mit dem Gesundheitszustand. Dieser Zusammenhang kann messtechnisch aus der Dickenänderung  $\Delta \varepsilon$  über dem Kapazitätsverlust  $\Delta Q$  beziehungsweise dem Innenwiderstandsanstieg  $\Delta Z_{\text{real}}$  hergestellt werden. In der Impedanzspektroskopieuntersuchung steigen die Realteile bei den Messfrequenzen 1 kHz und <350 mHz bei einem Konsum von zyklisierbarem Lithium für Grenzschichtbildung und Metallisierung merklich an. Mithilfe dieser Methode können jedoch keine lokale Inhomogenitäten dargestellt werden. Beispielsweise führt ein schädigendes Ladeverfahren nicht zu einer gesamtheitlichen Erhöhung des Innenwiderstandes, sondern hauptsächlich zunächst zu einer Degradation besonders beanspruchter Bereiche. Dies wiederum kann durch eine Feldverteilungsmessung der Zelldicke festgestellt werden. Zur Analyse des Dehnungsverhaltens im laufenden Zellbetrieb ist aufgrund des Zeit- und Gedächtnisfaktors vor allem eine inkrementelle Betrachtungsweise, insbesondere in Kombination mit der Coulometrie als  $d\varepsilon/dQ$ , zielführend.

Durch die Gegenüberstellung der unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden wird deutlich, dass insbesondere eine Zusammenführung verschiedener elektrischer, thermischer und mechanischer Untersuchungsansätze zu einer verlässlichen Bewertung vor allem des Gesundheitszustandes führen kann, da spezifische Signalmuster entscheidende Anhaltspunkte bieten. Explizit die inkrementellen Aufnahmen der Zellspannung über die eingelagerte oder entnommene Ladung als  $dV/dQ$  mit rein elektrischer Zustandsbetrachtung, der Entropie über die Temperatur als  $dS/dT$  mit elektrisch-thermischen Variablen, der Dehnung über die Temperatur als  $d\varepsilon/dT$  mit mechanisch-thermischen Messwerten und der Dehnung über die Ladung als  $d\varepsilon/dQ$  mit mechanisch-elektrischen Parametern generieren bei simultaner in situ Auswertung ein Informationsfundament, mit welchem die Funktionsweise bisheriger Batteriemanagementsysteme auf einen höheren Technologiestand gesetzt werden kann. Als vereinheitlichende Bezugsgröße bietet sich dabei der berechnete Ladezustand an. Die Zustandsvariablen Temperatur und Dehnung können bei Zellverbundmessungen mithilfe elektrischer Sensoren wegen des Verkabelungsaufwandes und der Messfühlerabmaße nicht praktikabel im erforderlichen Umfang implementiert werden. Aus diesem Grund werden im folgenden Abschnitt Sensorsysteme erläutert, mit denen anhand optischer Signale und einer Vielzahl an Messstellen eine Zustandsbewertung realisiert werden kann.

## 3.2 Optische Kenngrößen

Optische Sensorsysteme für Batteriezustandsüberwachung weisen derzeit noch nicht den gleichen Technologiestand auf wie elektrische Verfahren. Dennoch existieren prinzipbedingte Vorteile, die vor allem die Informationsdichte betreffen. Zur Umsetzung der zuvor beschriebenen Messkombinationen ist insbesondere die Zustandsgröße Dehnung durch elektrische Sensorik nicht ausreichend abgedeckt. Durch Laser-Liniensensoren und 3D-Scankameras [3.13] kann eine ortsaufgelöste Bildgebung realisiert werden, mit der, bezogen auf den Ausgangspunkt im Ladezustand 0%, ein lokales Dickenwachstum

dargestellt wird. Ferner besteht die Möglichkeit mithilfe von Wärmebildkameras die Zelloberfläche hinsichtlich des genauen Temperaturverhaltens zu charakterisieren. Der wesentliche Nachteil dieser Methoden ist die nicht gegebene Integrierbarkeit in einen Batteriezellverbund und die damit einhergehende Praxisuntauglichkeit. Nachfolgend wird erläutert wie ein Modul oder gar ein Batteriespeicher gesamtheitlich durch ein optisches Sensorsystem dehnungs- und temperaturmäßig erfasst werden kann.

### 3.2.1 Bragg-Sensorsysteme

Zur photonischen Auswertung von Batteriezuständen im Zellverbund sind planare Messfühler mit möglichst geringem Abmaß erforderlich. Besonders geeignet dafür sind Bragg-Gittersensoren, die in einem Lichtwellenleiter integriert werden und dort zustandsabhängig eine bestimmte Resonanzwellenlänge aus einem breitbandigen Lichtspektrum reflektieren. Als Lichtquelle dient zumeist eine Superlumineszenzdiode (SLED), deren emittiertes Licht in den Lichtleiter, zum Beispiel eine Standardtelekommunikationsglasfaser, eingekoppelt wird. Entsprechend der technisch verfügbaren Komponenten wird als Wellenlängenbereich in den meisten Fällen entweder 810–870 nm oder 1510–1570 nm gewählt. Die Lichtwellen werden vom Leiter bis zu den Bragg-Gittern geführt und dort nach dem Prinzip eines selektiven Spiegels anteilig reflektiert. Für ein stabiles Sensorsignal ist es notwendig, dass sich das Licht nur in einer Schwingungsmode mit einer zeitlich unveränderlichen Intensitätsverteilung und nicht chaotisch ausbreitet. Der Querschnitt des Wellenleiters wird entsprechend danach ausgelegt nur die Grundmode zu führen; im erstgenannten Wellenlängenbereich liegt der Durchmesser für zylindrische Glasfasern bei etwa 4–5 µm und für den zweitgenannten 8–10 µm. Damit die Lichtwellenausbreitung über lange Distanzen möglich ist, muss am Wellenleiterrand eine Totalreflexion stattfinden, sodass sich im inneren eine stehende Welle bildet. Dafür ist der sogenannte Glasfaserkern mit einem Glasmantel umgeben, der zumeist einen Durchmesser von 125 µm und einen niedrigeren Brechungsindex als der Kern aufweist. Dies wird erreicht, indem entweder das Quarzglas im Inneren mit brechungszahlerhöhenden oder das im Äußeren mit brechungszahlerniedrigenden Elementen dotiert wird. Das im Kern implementierte Sensorelement besteht wiederum aus einer Vielzahl an lokalen, punktförmigen Brechungszahlerhöhungen mit einem Durchmesser von etwa 1,2–1,4 µm, die eine feststehende Gitterperiode mit äquidistantem Abstand  $\Lambda$  aufweisen. Die für die Bragg-Gitter spezifische Reflexionswellenlänge  $\lambda_{\text{Bragg}}$  ist neben  $\Lambda$  vom effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  abhängig. Dieser wiederum ergibt sich aus den Wellenleitergeometrien und den Brechungsindizes des Wellenleiters  $n_{\text{WL}}$ , des Mantels  $n_{\text{Mantel}}$  und der Bragg-Gitterpunkte  $n_{\text{Gitter}}$ . In erster Näherung wird  $n_{\text{eff}}$  aus dem Mittelwert der anderen Werte gebildet, wobei  $n_{\text{Gitter}} > n_{\text{WL}} > n_{\text{Mantel}}$  gilt. Die Wellenlängenabhängigkeit eines Brechungsindex kann mithilfe der Sellmeier-Gleichung und den empirisch zu ermittelnden Sellmeier-Koeffizienten  $B_{1,2,3}$  und  $C_{1,2,3}$  durchgeführt werden. Für den Glasfasermantel aus Quarzglas gilt der in Formel 39 aufgeführte Zusammenhang.

$$n_{\text{Mantel}}(\lambda_{\text{Bragg}}) = 1 + \frac{B_1 \cdot \lambda_{\text{Bragg}}^2}{\lambda_{\text{Bragg}}^2 - C_1^2} + \frac{B_2 \cdot \lambda_{\text{Bragg}}^2}{\lambda_{\text{Bragg}}^2 - C_2^2} + \frac{B_3 \cdot \lambda_{\text{Bragg}}^2}{\lambda_{\text{Bragg}}^2 - C_3^2} \quad (39)$$

Die bestimmten Koeffizienten lauten  $B_1 = 0,6961663$ ,  $B_2 = 0,4079426$  und  $B_3 = 0,8974794$  sowie  $C_1 = 0,0684043 \mu\text{m}^2$ ,  $C_2 = 0,1162414 \mu\text{m}^2$  und  $C_3 = 90896161 \mu\text{m}^2$ . Der Brechungsindex des Glasfaserkerns

ist gegenüber dem Mantel zumeist um den Faktor 1,001 erhöht und der des Bragg-Gitters herstellungsparameterabhängig gegenüber dem Kern noch einmal zirka um den Faktor 1,005. Das Funktionschema eines Bragg-Sensors ist in Abbildung 4.96 gezeigt und das Funktionsprinzip durch Formel 40 beschrieben.

$$\lambda_{Bragg} = \frac{2}{k} n_{eff} \Lambda \quad (40)$$

Der Faktor  $k$  steht für die Ordnung der Gitterperiode und symbolisiert, dass die Bragg-Bedingung auch für ganzzahlige Vielfache des Punktabstandes erfüllt ist. Die Herstellung von Bragg-Gittern erfolgt mittels Phasenmaskenbelichtung oder Punkt-für-Punkt-Pulslaserschreiben. Dabei wird das Prozessierlicht derart stark im Kern fokussiert, dass es in einem nichtlinearen Mehrphotonenprozess zu einem kurzzeitigen Aufschmelzen des Materials kommt [3.14]. Zur Minimierung der Lichtwellenleiterbeeinträchtigung kann es zweckdienlich sein die Gitterordnung und damit den Punktabstand zu erhöhen. In Kapitel 5 wird vorgestellt, wie die Glasfaser-Bragg-Sensortechnologie auf photokonduktive Polymere übertragen wird, wobei besonders der Energieeintrag durch die Laserbearbeitung berücksichtigt werden muss.

Die Reflektivität des Bragg-Gitter beschreibt den Anteil des reflektierten Lichts mit der betreffenden Resonanzwellenlänge und wird im Wesentlichen durch die Intensität der Materialveränderung bei der Gitterpunkterzeugung und der Anzahl der Gitterpunkte bestimmt. Auch Formfaktoren des rückreflektierten Spektrums, wie Halbwertsbreite und Flankensteilheit, lassen sich durch Fertigungsparameter beeinflussen. Für die Auswertung des Bragg-Sensorelements ist vor allem die Zentralwellenlänge entscheidend. Damit das reflektierte Licht nicht zurück zur Lichtquelle, sondern zur Analyseeinheit transportiert wird, wird es zunächst zu einem Koppler oder Zirkulator geführt und dort mithilfe der Überkopplung beziehungsweise Umleitung in den Auswertelichtleiter überführt. Das gesamte Prinzip des Bragg-Sensorsystems ist in Abbildung 5.1 beispielhaft dargestellt. Das eintreffende Lichtsignal wird am Spaltgitter eines Spektrometers wellenlängenabhängig gebeugt und durch eine photosensitive Matrix als Intensität über die Wellenlänge aufgeschlüsselt. Über die Reflexionsamplituden wird zumeist computergesteuert eine Gauß-Kurvenannäherung gelegt, deren Zentralwellenlänge für einen bestimmten Zustand steht. Die Messung erfolgt dabei stets relativ, weswegen der Ausgangszustand bekannt sein muss. Bei in den Glasfaserkern integrierten Bragg-Gittern bewirkt die Ummantelung, dass der effektive Brechungsindex durch externe Einflüsse unveränderlich ist. Somit verschiebt sich die Bragg-Wellenlänge lediglich durch Zugbeanspruchung und Temperaturänderung. Eine Längenänderung  $\Delta L$  der zu vermessenden Oberfläche führt zu einer Erhöhung des Gitterpunktabstandes und zum anderen zu einer Änderung der Brechungszahlen. Auch eine Temperaturvariation  $\Delta T$  resultiert in einer Brechungszahlverschiebung und fernerhin in einer Wärmeausdehnung des Materials. Die Änderung der Bragg-Wellenlänge  $\Delta \lambda_{Bragg}$  kann demnach durch den folgenden Zusammenhang beschrieben werden.

$$\Delta \lambda_{Bragg} = \frac{2}{k} \cdot \left( \Lambda \frac{dn_{eff}}{dL} + n_{eff} \frac{d\Lambda}{dL} \right) \cdot \Delta L + \frac{2}{k} \cdot \left( \Lambda \frac{dn_{eff}}{dT} + n_{eff} \frac{d\Lambda}{dT} \right) \cdot \Delta T \quad (41)$$

Um den dehnungs- und temperaturinduzierten Einfluss auf das Sensorsignal voneinander zu trennen, werden zwei Bragg-Sensoren mit unterschiedlicher Wellenlänge an derselben Messstelle positioniert. Bei der Herstellung des Gitters wird dafür einfach der Punktabstand leicht variiert, damit in der Spektrometerauswertung beide Reflexionsspektren voneinander zu unterscheiden sind. In der praktischen

Messobjektsensorausstattung wird das erste Bragg-Sensorelement fest mit der Oberfläche gekoppelt, sodass sowohl Dehnung als auch Temperatur gleichzeitig gemessen werden. Das zweite Element wird bei der Fertigung in der Glasfaser wenige Zentimeter dahinter appliziert und in einer Kurve oder Schlaufe des Lichtleiters an denselben Messpunkt gebracht, wobei in diesem Fall kein Verkleben erfolgt, weswegen nur die Temperatur erfasst wird. Üblicherweise besteht ein standardisiertes Bragg-Gitter aus etwa 800–5000 Einzelpunkten und weist eine Gesamtlänge von 0,5–5 mm auf. Durch Subtraktion der Wellenlängenänderung der zweiten Bragg-Gitterreflexion mit der der ersten lässt sich das reine Dehnungssignal isolieren. Beachtet werden muss dabei, dass die absolute Wellenlängenverschiebung eines Bragg-Gitters mit höherer Ausgangswellenlänge größer ist als die eines Gitters mit niedrigerer Ausgangswellenlänge. Aus diesem Grund sollte das Temperaturkompensationsgitter eine möglichst ähnliche Gitterperiode aufweisen, wobei im Spektrometer zu jedem Zeitpunkt eine wellenlängenmäßige Trennung der beiden Reflexionssignale gegeben sein muss.

Der dehnungsinduzierte Anteil der Wellenlängenverschiebung kann durch die Einführung der photoelastischen Konstante  $p$  vereinfacht werden. Diese setzt sich aus dem Brechungsindex des Glasfaserkerns, der Querkontraktionszahl  $\nu$  und den experimentell bestimmten Komponenten des photoelastischen Tensors  $p_{11}$  und  $p_{12}$  zusammen [3.15].

$$p = \frac{n_{WL}^2}{2} (p_{12} - \nu \cdot (p_{12} + p_{22})) \quad (42)$$

Zur Erhöhung des Brechungsindex ist der Glasfaserkern meist mit Germanium dotiert, sodass sich  $n_{WL}$  zu 1,482 ergibt. Die Komponenten  $p_{11}$  und  $p_{22}$  sind mit 0,113 und 0,252,  $\nu$  mit 0,16 bestimmt [3.16]. Die photoelastische Konstante beträgt demnach für Standardtelekommunikationsglasfasern 0,21. Die Dehnung der Glasfaser in der Einheit  $[\mu\text{m}/\text{m}]$  kann damit mithilfe der Formel 43 berechnet werden.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{1 - 0,21} \cdot \frac{\Delta \lambda_{Bragg}}{\lambda_{Bragg}} \quad (43)$$

Ein Bragg-Gitter der Anfangswellenlänge 1.550 nm, welches um 1  $\mu\text{m}/\text{m}$  gedehnt wird, zeigt demgemäß eine Wellenlängenverschiebung um zirka 1,22 pm, ein Bragg-Gitter im Bereich 850 nm noch etwa 0,67 pm. Nach Formel 38 ist der für kommerzielle Lithiumionenbatteriezellen zu erwartenden Ausdehnungswert infolge einer Vollladung ungefähr 267  $\mu\text{m}/\text{m}$ . Hierbei ist zu beachten, dass  $\Delta \lambda_{Bragg}$  bereits mit der temperaturbedingten Wellenlängenverschiebung des zweiten Bragg-Sensorelementes subtrahiert ist. Zur Bestimmung dieser Temperatur wird für die Berücksichtigung der Brechungsindexvariation aufgrund einer Temperaturveränderung der thermooptische Koeffizient  $\alpha_n$  und für die einhergehende Materialausdehnung der Wärmeausdehnungskoeffizient  $\alpha_\lambda$  eingeführt, deren Werte für germanium-dotierte Glasfasern mit  $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und  $0,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  angegeben sind [3.17]. Analog zu Formel 43 wird mithilfe der Formel 44 die Temperaturabhängigkeitskomponente der Formel 41 vereinfacht.

$$\Delta T = \frac{1}{(\alpha_n + \alpha_\lambda)} \cdot \frac{\Delta \lambda_{Bragg}}{\lambda_{Bragg}} \quad (44)$$

Eine Temperaturerhöhung um 0,1 K entspricht bei einem Bragg-Gitter der Anfangswellenlänge von 1.550 nm einer Wellenlängenverschiebung von zirka 1,37 pm, bei einem Gitter von 850 nm etwa 0,75 pm. Der optimale Betriebstemperaturbereich von Lithiumionenbatterien beträgt 10–35 °C. Bei der Herstellung der Bragg-Sensorelemente muss darauf geachtet werden, dass die Rückreflexionen

der innerhalb eines Glasfaserstrangs integrierten Bragg-Gitter zu keinem Zeitpunkt überlappen und stets eindeutig einer Sensorstelle zuordenbar sind. Gemäß der vorherigen Betrachtung wird während einer Normalzyklisierung eine temperaturbedingte Wellenlängenverschiebung bei einem Gitter im Bereich 1.550 nm von 0,34 nm, unter Ausreizung der Spezifikationsgrenzen von -10 °C bis 60 °C von 0,96 nm erwartet. Dehnungsbedingt beträgt die Wellenlängenverschiebung eines Vollzyklus beim gleichen Sensortyp 0,33 nm. Im Fall eines starken Grenzsichtwachstums sowie einer erheblichen Elektrolytausgasung kann von einer maximalen Verdreifachung dieses Wertes ausgegangen werden. Da die Dehnungssensoren sowohl Volumen- als auch Temperatureffekte erfassen, beträgt für Batterieanwendungen der größtmögliche Wellenlängenverschiebungsbereich 1,95 nm. Innerhalb eines Glasfaserstrangs sollte deshalb ein minimaler Anfangswellenlängenabstand der Gitter von 3,00 nm eingehalten werden, für reine Temperatursensoren sind 2,00 nm ausreichend. Eine gewöhnliche Superlumineszenzdiode weist eine Lichtbandbreite von 60 nm auf, sodass beim Wechsel von Dehnungs- und Temperaturmessstelle maximal 24 Bragg-Gitter in einen Glasfaserstrang in beliebiger Distanz zu einander eingefügt werden können. Da wegen der Reaktionsträgheit der Lithiumionenbatterie zelle eine Messrate von 1 Hz, unter gesicherten Normalbedingungen auch 0,017 Hz, ausreichend ist, besteht die Möglichkeit einen optischen Schalter zwischen Lichtquelle und Bragg-Gitter zu positionieren. Dieser besitzt bis zu 16 Ausgangskanäle, auf die durch eine interne optische Schaltung intervallweise eine Lichtumleitung bewerkstelligt wird. Somit kann mit einem einzigen Spektrometersystem eine quasi Echtzeitanalyse von 384 Sensoren erfolgen. Die benötigte Schaltfrequenz beträgt dabei zwischen 0,27 Hz und 16 Hz. Um die erforderlichen Messgenauigkeiten zu realisieren, sind neben hinsichtlich ihrer Formfaktoren und Gleichartigkeit hochqualitativen Bragg-Gittern, hochpräzise Beugungsgitter, ausgesprochen empfindliche Photodetektoren und teure Auswertalgorithmen notwendig, deren Kostenfaktoren wesentliche Hindernisse bei der Markteinführung optischer Sensorsysteme sind. In einer Vielzahl an Forschungsaktivitäten werden Komponenten entwickelt, die gegenüber Spektrometern deutlich günstiger in der Herstellung sind, im Hinblick auf die Messeigenschaften aber keine essenziellen Einschränkungen aufweisen. Photodioden sind präzise und günstige Bauteile, mit deren Hilfe durch den photoelektrischen Effekt eine Licht- in eine Stromstärke umgewandelt werden kann. Die Herausforderung besteht darin die von den Bragg-Gittern bereitgestellte Wellenlängen- in eine Lichtintensitätsinformation zu transformieren. Im folgenden Abschnitt wird die Funktionsweise einer solchen Komponente erläutert.

### 3.2.2 Zeilenwellenleitergitter

In Abbildung 5.2 ist ein vollständiges Zeilenwellenleitergitter (englisch: Arrayed waveguide grating (AWG)) mit auszugsweisem Höhenprofil dargestellt. Das aus Glas, Silizium oder einem Polymer gefertigte optische Bauteil besteht aus einem Eingangswellenleiter, einem Eingangsfreistrahlsbereich, einer bestimmten Anzahl an Zeilenwellenleitern, einem Ausgangsfreistrahlsbereich und mehreren Ausgangswellenleitern. Das wellenlängenmäßig aufgeschlüsselte Intensitätsprofil der Bragg-Reflexionen wird über den Eingangswellenleiter eingeführt. Beim Übergang in den Eingangsfreistrahlsbereich kommt es zu einer divergenten Lichtausbreitung und einer anschließenden Einkoppelung in die jeweiligen Zeilenwellenleiter. Diese stellen im übertragenen Sinn das Beugungsgitter der Auswerteeinheit dar und definieren über die Anzahl und Positionierung, im Zusammenwirken mit den Ausgangswellenleitern, das Auflösungsvermögen und den Messbereich. Damit das Bragg-Signal wellenlängenabhängig räumlich getrennt werden kann, steigt die Weglänge des jeweils benachbarten Zeilenwellenleiters um ein

ganzzahliges Vielfaches der zentralen Designwellenlänge (850 nm oder 1.550 nm), sodass beim Übergang in den Ausgangsfreistrahlsbereich ein konstruktives und destruktives Interferenzmuster entsteht, welches einer wellenlängenselektiven, orts aufgelösten Lichtabbildung auf die Endfacette entspricht [3.18]. Nach Maßgabe der möglichen Wellenlängenverschiebung der auszuwertenden Bragg-Gitter werden die Ausgangswellenleiter derartig positioniert, dass mindestens zwei benachbarte Lichtleiter jeweils den Bereich eines einzelnen Sensors vollständig abdecken. Im Batteriezellzustand ohne Dehnung beziehungsweise bei niedrigen Temperaturen wird lediglich der Wellenleiter für den kleineren Wellenlängenbereich ausgeleuchtet, für Maximalzustände dagegen nur der Wellenleiter für den hohen Bereich; im mittleren Zustand ist die Intensität auf beiden Kanälen gleichverteilt. Die gegenwärtigen Strahlungsleistungen  $P_1$  und  $P_2$  werden am Ende der beiden Ausgangswellenleiter mithilfe jeweils einer Photodiode bestimmt. Durch eine Quotientenbildung der Differenz und der Summe der beiden Werte wird eine S-Kurvenfunktion  $S$  generiert [3.19], anhand derer eine Auswertung und Rückinterpretation auf eine zustandsabhängige Wellenlänge erfolgen kann.

$$S = \frac{P_2 - P_1}{P_2 + P_1} \quad (45)$$

Im zuvor beschriebenen Messbereich mit minimalen Zustandsparametern nimmt  $S$  einen Wert von näherungsweise -1, im mittleren Bereich von 0 und für maximale Parameter +1 an. Für die Wellenlängenanalyse muss eingangs eine Kalibrierung durchgeführt oder ein Berechnungsmodell aufgestellt werden [3.20]. Für die Realisierung einer Batteriezelloberflächenfeldmessung werden drei bis fünf Sensorstellen mit Dehnungs- und Temperaturerfassung benötigt. Für beispielweise insgesamt acht Messpunkte ist ein Zeilenwellenleitergitter mit mindestens 16 Ausgangskanälen erforderlich. Die mit Siliziumkomponenten erreichte Messgenauigkeit beträgt zirka 0,40  $\mu\text{m}/\text{m}$  [3.21]. Für die Integration in ein Messsystem zur Überwachung von Pouch-Zellen mit einer polymerbeschichteten Aluminiumverbundfolie als Hüllenmaterial und zur Umsetzung einer bezogen auf den Stromspeicherspeicher verhältnismäßigen Kostenstruktur für den Herstellungsprozess und die Rohmaterialien sind vor allem polymere Zeilenwellenleiter geeignet, die sich, wie in Kapitel 5 beschrieben, derzeit jedoch noch im Entwicklungsstadium befinden.

### 3.2.3 Mikroskopische Analyse

Zum Detektieren von Grenzschichtbildungen, anderweitigen Ablagerungen, Partikelveränderungen, Aktivmaterialablösungen und Materialzersetzungen eignen sich sehr gut mikroskopische Verfahren. Zu beachten ist dabei jedoch stets, dass die zu untersuchende Zelle im Anschluss nicht weiter verwendet werden kann oder für den jeweiligen Untersuchungsschritt eine gleichsam zyklisierte Speichereinheit bereitgestellt werden muss. Außerdem existieren Prototypen für Laborexperimente, bei denen in die Oberfläche ein Quarzglassichtfenster eingelassen ist, durch welches rückseitige Krümmungsradien, Materialveränderungen und Ausgasungen in Echtzeit festgestellt werden können. Obschon die Mikroskopie für die in situ Zustandsanalyse an kommerziellen Zellen keine unmittelbare Bedeutung hat, liefert eine post mortem Untersuchung durch Entnahme der Einzelkomponenten aus dem geöffneten Hüllenmaterial unter Schutzgasatmosphäre wichtige Erkenntnisse zum Degradationsverhalten und zu Sicherheitsrisiken bei verschiedenen Belastungsprofilen, wodurch wiederum die Möglichkeit besteht Optimierungen im Zelldesign sowie der Betriebsmodi vorzunehmen. Bereits einfache kamerabasierte Erkennungsprogramme wie die Digitalbildkorrelation für Partikelverformungsuntersuchungen und



Farbanalysen sind für Schnellcharakterisierungen geeignet. Beispielsweise zeigt die Anode für unterschiedliche Lithiierungsgrade ein spezifisches Farbverhalten. Das Grundmaterial mit der Stöchiometrie  $\text{Li}_0\text{C}_6$  hat eine schwarzgraue Erscheinung, in den Beladungszuständen bei  $\text{Li}_1\text{C}_{18}$  dominiert ein blauer und bei  $\text{Li}_1\text{C}_{12}$  ein roter Ton, mit maximaler Lithiierung bei  $\text{Li}_1\text{C}_6$  tritt eine schimmernde Goldfarbigkeit in den Vordergrund.

Das wichtigste Abbildungsvergrößerungsverfahren ist die Rasterelektronenstrahlmikroskopie. Hierfür wird, der Namensgebung entsprechend, der zu untersuchende Probenabschnitt unter Hochvakuum mit einem Elektronenstrahl abgerastert. In dessen Wechselwirkung emittiert das Testobjekt Sekundärelektronen, die gerichtet mit einem Detektor erfasst werden. Je elektrisch isolierender ein Materialabschnitt ist, desto stärker wird der Oberflächenbereich durch Elektronenverlust aufgeladen und desto weniger weitere Ladungsträger werden emittiert. Dieser Kontrast kann anschließend als Graustufenvariation dargestellt werden. Fernerhin werden vom Primärstrahl rückgestreute Elektronen detektiert, wobei chemische Stoffe mit höherer Ordnungszahl ein stärkeres Signal liefern. Somit entsteht ein Materialkontrastbild. Eine weitere wichtige Charakterisierungsmethode der Rasterelektronenstrahlmikroskopie vor allem zur Untersuchung kleinster Abschnitte ist die energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch: Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)). Durch die Anregung des Primärelektronenstrahls werden atomkernnahe Elektronen in der Probe delokalisiert. Die freiwerdende Position wird mit einem Elektron aus einem energiereicheren Orbital gefüllt, wobei eine für bestimmte Elemente charakteristische Röntgenstrahlung freigesetzt wird. Mittels Intensitätsmessung kann dadurch auf die Oberflächenzusammensetzung rückgeschlossen werden. Um auch elektrisch isolierende Materialien, wie den Separator, darzustellen, müssen entsprechende Testobjekte mit einer Edelmetall- oder Kohlenstoffschicht bedampft beziehungsweise die Primärelektronen derart stark beschleunigt werden, dass auch zu analysierende Isolatoren Elektronen emittieren. Voraussetzung für die Rasterelektronenstrahlmikroskopie ist zudem stets eine ausreichende Vakuumstabilität der Proben.

Zur Vermessung von Kristallgitterstrukturparametern, beispielsweise für den Ebenenabstand in den Aktivmaterialien für die Lithiuminterkalation, wird die Röntgendiffraktometrie (englisch: X-ray diffraction (XRD)) eingesetzt. Analog zu der in Formel 40 aufgezeigten Bragg-Reflexion am Bragg-Gitter innerhalb eines Lichtwellenleiters tritt an den Atomen eines Kristallgitters, an dessen Oberfläche Röntgenstrahlen auftreffen, Beugung auf. Abhängig vom Abstand der Ebenen kommt es bei den gedanklich reflektierten Wellen zu einem Gangunterschied, der eine konstruktive und destruktive Interferenz hervorruft. Die Bedingung für ersteres ist nur dann erfüllt, wenn bei einer festen monochromatischen Röntgenstrahlwellenlänge ein bestimmter Strahlungseinfallswinkel derart eingehalten ist, dass der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Aus der Positionierung des Detektors können dann die einzelnen Gitterkonstanten bei einem bekannten Kristallsystem errechnet werden.

### 3.2.4 Photoakustische Gassensoren

Wie in Abschnitt 2.7 erläutert entstehen bei verschiedenen Degradationsprozessen im Batteriezellinneren Ausgasungen, die fast immer mit dem Verbrauch von Elektrolyt einhergehen. Da es sich bei Zellen um geschlossene Stromspeichersysteme handelt, ist dieser Prozess entweder mit einem Innendruckanstieg oder einer Volumenausdehnung verbunden. Eine Echtzeitmessung von Ausgasungen ist nur durch eine konstruktive Anpassung am Hüllenmaterial möglich und hat im normalen Zyklisierbetrieb keine Relevanz. Wegen der Gasbildung während des Formierens unter Bildung einer Feststoff-

felektrolytgrenzschicht erfolgt das Verschließen der Zellen mitunter erst im Anschluss an diesen Vorgang, sodass eine einhergehende Gasanalyse aufschlussreich über bestimmte Reaktionsabläufe sein kann. Die größte Bedeutung liegt in der Detektion von Batteriezellhavarien. Hierbei kommt es zu einer unmittelbaren Freisetzung von toxischen und explosiven Schadgasbestandteilen, welche schnellstmöglich neutralisiert werden müssen, ehe eine Gefährdung von Personen oder des gesamten Batteriespeichers eintritt. Mithilfe von Gassensoren können einerseits Schutzsysteme aktiviert und andererseits deren Funktionalität in der Entwicklungsphase überprüft und verbessert werden; auch in der Zertifizierung von Energiespeichern, für welche festgelegte Havarieszenarien simuliert werden, liegt ein großes Anwendungspotenzial. Die Bestimmung der Gaszusammensetzung erfolgt vor allem mit chemischen Analysemethoden, von denen eine Auswahl im Abschnitt 3.3 beschrieben ist.

Zum Detektieren von Spurengasen eignet sich fernerhin die photoakustische Spektroskopie, bei welcher durch Absorbieren photonischer Energie Schallwellen hervorgerufen werden, die für bestimmte Substanzen charakteristisch sind. Dafür werden Laserpulse in eine Gaskammer geleitet, wo die Eigenschwingfrequenz bestimmter Moleküle zu einer akustischen Resonanz führt, die durch ein Mikrofon erfasst werden kann. Eine Sonderform davon ist die Quarzerweiterte photoakustische Spektroskopie (englisch: Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS)). Hierbei wird ein piezoelektrischer Schwingquarz in der Form einer Stimmgabel verwendet. Der zwischen den Zinken fokussierte Laserstrahl erzeugt eine akustische Druckwelle, die eine periodische Verformung der Gabeln und damit eine wellenlängenabhängige resonante Schwingung verursacht [3.22]. Durch den piezoelektrischen Effekt wird die Frequenz und Intensität der gegenläufigen Zinkenbewegung in ein elektrisches Signal umgewandelt und mittels Transimpedanzwandler verstärkt. Vorwiegend einzelne Gasbestandteile mit simpler Molekülstruktur, wie zum Beispiel Kohlenstoffmonoxid, lassen sich nach einer eingangs erfolgten Kalibrierung für Batteriezellausgasungen mit außerordentlicher Präzision bestimmen. Die Vermessung langkettiger Kohlenwasserstoffe ist wegen der geringen zu erwartenden Signalschärfe schwierig umsetzbar. Auch korrosive Bestandteile sind problematisch, da sie mit dem Material des Schwingquarzes reagieren. Gerade das Detektieren von Fluorwasserstoff wäre jedoch für Batterieanwendungen zweckdienlich, weswegen an alternativen Materialien für die Schwingkörper geforscht wird. Gegenwärtig erfolgt eine in situ Fluorwasserstoffmessung meist durch Absorptionsspektroskopie unter Verwendung durchstimmbarer Laserdioden (englisch: Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS)) [3.23], mit denen eine Schwingung der Gasmoleküle angeregt wird, was zum Absorbieren photonischer Energie und damit zur Bildung von Absorptionslinien führt.

### 3.2.5 Elektrooptik und Magnetooptik zur Spannungs- und Strommessung

Zur redundanten Zustandsmessung und Ausnutzung prinzipbedingter Vorzüge steht in der Batteriesensorikforschung die Entwicklung eines rein optischen Batteriemanagementsystems im Fokus. Die photonische Erfassung der Zustandsgrößen Temperatur und Volumenexpansion mithilfe von Bragg-Gittern wird im Abschnitt 3.2.1 erläutert. Die beiden anderen essenziellen Parameter zur Realisierung sind die Zellspannung und der Umladestrom. Über den Umweg der Dehnungsmessung ist es möglich, unter Ausnutzung des bereits bei der Quarzerweiterten photoakustischen Spektroskopie im vorherigen Abschnitt relevanten Piezoeffektes, die Längenänderung eines piezoelektrischen Materials, wie zum Beispiel Blei-Zirkonat-Titanat oder Blei-Magnesium-Niobat, beim äußeren Anlegen einer elektrischen Spannung mithilfe von Bragg-Sensoren zu vermessen. Die abhängig vom gewählten Piezoelement weitestgehend lineare und hysteresefreie Expansion und Kompression wird durch die mikrosko-

pische Verschiebung von Ladungsschwerpunkten in Längs- oder Querrichtung zur Spannungskontaktierung bewirkt. Die sich bildenden Dipole führen zu einer reversiblen Änderung der Basisvektoren der Elementarzelle eines Kristallgitters, was sich makroskopisch bestimmen lässt. Eine direkte photonische Messung kann durch den Einsatz anisotroper Medien mit optischer Transparenz bewerkstelligt werden. Diese besitzen die Eigenschaft für Lichtwellen in einem unterschiedlichen Polarisationszustand verschiedene Brechungsindizes aufzuweisen. Während das Licht etwa einer Glühlampe räumlich zufällig verteilt und damit unpolar ist, emittieren Laser- und Superlumineszenzdiode zu einem bestimmten Polarisationsgrad polarisierte Lichtwellen. Bei konstanter Schwingungsrichtung und periodischen Änderung ihres Auslenkungsbetrages in einem bestimmten Winkel zur Bezugsebene werden diese als linearpolarisiert, bei konstantem Auslenkungsbetrag und einem sich mit konstanter Geschwindigkeit ändernden Ausbreitungsrichtungswinkel mit der Form einer Helixstruktur als zirkularpolarisiert bezeichnet. Die wichtigsten Bauteile für die Anpassung der Lichtzusammensetzung sind Linearpolarisatoren, die lediglich linearpolarisierte Lichtwellen eines bestimmten Ausbreitungswinkels transmittieren, Zirkularpolarisatoren, für die Transmission zirkularpolarisierter Lichtbestandteile mit einer bestimmten Ausbreitungswinkelgeschwindigkeitsänderung,  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatten, die den Ausbreitungswinkel von linearpolarisiertem Licht in einem einstellbaren Winkel drehen und  $\lambda/4$ -Verzögerungsplatten, die linearpolarisierte und zirkularpolarisierte Lichtbestandteile beidseitig ineinander umwandeln. Die Dicke der Verzögerungsplatten ist dabei stets für eine festgelegte Wellenlänge ausgelegt und derart gewählt, dass, aufgrund des unterschiedlichen Brechungsindex für verschiedenen Lichtausbreitungsachsen, Lichtwellen mit bevorzugtem Polarisationszustand ungehindert passieren können, während senkrecht dazu polarisierte Wellen um die halbe Wellenlänge bei der  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und um die viertel Wellenlänge bei der  $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte gedreht werden. Diese als Doppelbrechung bezeichnete Materialeigenschaft tritt beispielsweise auch beim Biegen und Quetschen von Glasfasern oder generell bei nichtkonischen Wellenleitern auf, was für die Bragg-Sensorik bedeutsam ist, da Gitterpunkte, die nicht ideal kugelförmig sind oder exakt im Lichtleiterzentrum positioniert werden, Polarisationsvorzugsrichtungen aufweisen, sodass das Reflexionssignal bei Polarisationsverschiebungen seine Formeigenschaften verändern und damit die Berechnung der zustandsabhängigen Zentralwellenlänge inkonsistent sein kann.

Durch das Anlegen einer äußeren Spannung besteht die Möglichkeit in bestimmten Kristallstrukturen eine Doppelbrechung zu induzieren beziehungsweise diese zu beeinträchtigen. Besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke und der Brechungszahlvariation, wobei entweder eine Verkleinerung oder Vergrößerung der Brechungszahldifferenz zwischen der bevorzugten und der dazu senkrecht stehenden Polarisationsrichtung erfolgt, wird das als Pockels-Effekt bezeichnet. Besonders Lithiumniobat wird häufig als doppelbrechendes Material eingesetzt [3.23]. Vor dem Eintritt des Messlichts in den Kristall weist dieses einen bekannten Polarisationszustand auf. Während der Transmission ändert sich anteilig die Ausbreitungsart der Wellen entsprechend der angelegten Spannung. Mithilfe eines nachgeschalteten Polarisators, welcher so eingestellt ist, dass lediglich die Lichtanteile im Ausgangszustand passieren, kann eine weitestgehend lineare elektrooptische Messung der spannungsabhängigen Lichtintensität mit einer Photodiode realisiert werden.

Analog hierzu existiert eine Methode, mit welcher durch eine magnetooptische Messung eine elektrische Stromstärke bestimmt wird. In einem transparenten Medium wird der Ausbreitungswinkel einer linearpolarisierten Lichtwelle in Abhängigkeit eines zur Ausbreitungsrichtung parallelen Magnetfeldes gedreht. Die als Faraday-Effekt bezeichnete Eigenschaftsänderung wird durch Formel 46 beschrieben.

$$\beta = V \cdot d \cdot B \quad (46)$$

Der Drehwinkel  $\beta$  ist abhängig von der Dicke des Mediums  $d$ , von der magnetischen Flussdichte  $B$  und vom Vermögen eines Materials in Abhängigkeit der Wellenlänge die Lichtpolarisation zu drehen, was durch die Verdet-Konstante  $V$  angezeigt wird. Besonders geeignet sind Materialien, die eine hohe Dispersion entsprechend des in Formel 39 erläuterten Zusammenhangs aufweisen und für den untersuchten Wellenlängenbereich transparent sind. Obschon auch Quarzglas ein gewisses Polarisationsdrehvermögen aufweist, besitzen vor allem Terbium-Gallium-Granat, Yttrium-Eisen-Granat und Wismut-Eisen-Granat hohe Verdet-Konstanten [3.24]. Eine linearpolarisierte Lichtwelle kann als Überlagerung zweier zirkularpolarisierter Wellen mit gegenläufiger Drehrichtung betrachtet werden [3.25]. Durch das von außen wirkende Magnetfeld und den daraus resultierenden Einfluss auf die Elektronenbeweglichkeit ändern sich die Brechungszahlen für links- und rechtläufige Wellen, sodass es in Vorzugsrichtung zu einer Drehung des Ausbreitungswinkels kommt. Nach erfolgter Transmission passiert das Messlicht wiederum einen Polarisator, der auf den Polarisationsausgangszustand eingestellt ist. Anhand der mit einer Drehung einhergehenden Intensitätsabschwächung kann ein Zusammenhang beispielsweise mit der Stromstärke eines elektronendurchflossenen Leiters, um welchen sich ein konisches Magnetfeld aufbaut, gezogen werden. Durch den bekannten zu erwartenden Lade- und Entladestrom für Batteriezellen lässt sich die magnetische Feldstärke und daraus die Flussdichte bestimmen. Mithilfe von Dispersionsdiagrammen und Kenntnis des für eine erforderliche Messauflösung notwendigen Drehwinkels kann ein geeignetes Material und dessen Dicke, unter Berücksichtigung der Sensorgröße, Materialkosten und Transmissionsgrad bei der verwendeten Wellenlänge, ermittelt werden. In momentan stattfindenden Experimentreihen wird, basierend auf dem zuvor erläuterten Prinzip, ein optischer Stromsensor zur Bestimmung des Lade- und Entladestroms von Lithiumionenbatteriezellen fortentwickelt. Aufgrund der Gegenwärtigkeit wird in dieser Arbeit auf eine Dokumentation der Ergebnisse verzichtet und auf nachfolgende Veröffentlichungen verwiesen.

### 3.3 Chemische Kenngrößen

Wie bereits in Abschnitt 2.3.4 angedeutet ist die chemische Analyse von Zellkomponenten, vor allem des Elektrolyten, weniger für eine Echtzeitmessung als vielmehr für eine post mortem Untersuchung zur Bewertung von Degradationsprozessen oder Gefahrensituationen infolge einer Zellhavarie von Interesse. In diesem Abschnitt wird deshalb hauptfokussierend eine Auswahl an möglichen Verfahren zur Elektrolyt- und Ausgasungsuntersuchung vorgestellt. Darauf aufbauend erfolgt in Abschnitt 3.4 eine Analyse von Havarieschadgasen einer Lithiumionenbatteriezelle im Pouch-Format und anhand der dabei generierten Messergebnisse die Konstruktion eines passiven Neutralisationsfilters.

Zur Bewertung von Alterungseffekten von Elektrolytbestandteilen wie Kohlensäureethylmethylester und Ethylencarbonat dient zuvörderst die Wasserstoff- und Kohlenstoff-Kernspinresonanzspektroskopie (englisch: Nuclear magnetic resonance spectrometry (NMR)) [3.26]. Hierbei werden die magnetischen Momente der zu untersuchenden Teilchen durch ein von außen angelegtes resonantes Magnetfeld hinsichtlich ihres Energieniveaus periodisch verschoben. Die sich einstellende Resonanzfrequenz ist abhängig von der Magnetfeldstärke und der magnetischen Wechselwirkung mit benachbarten Teilchen. Durch Änderungen in der chemischen Struktur der Probe, insbesondere der funktionellen Gruppen, erfolgt eine Resonanzfrequenzverschiebung. Außerdem kann die Anzahl der Wasserstoffatome einer Substanz anhand des Flächenintegrals des Resonanzsignals bestimmt werden, was wiederum einen Rückschluss beispielsweise auf Umestertungsprozesse zulässt.

Ein Verfahren zur Zusammensetzungsanalyse von Batterieausgasungs- oder Elektrolytproben ist die Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (englisch: Inductively coupled

plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)) [3.27]. Hierbei werden die Valenzelektronen der zu untersuchenden Substanz durch ein gezündetes Argon-Plasma auf ein höheres Energieniveau gehoben. Beim Rückfall in den Ausgangszustand werden für ein Element charakteristische Lichtwellen emittiert. Zur simultanen Messung verschiedener Substanzen erfolgt die Auswertung mittels Polychromator und Lichtflächendetektor.

Ein standardmäßig für Lithiumionenbatteriegas eingesetztes Analysegerät ist der Flammenionisationsdetektor (FID) [3.28]. Die überwiegend in den Gasproben enthaltenen organischen Kohlenwasserstoffe werden dabei in eine Wasserstoffflamme geführt und dort ionisiert. Mit einer um die Flamme positionierten Sammelelektrode werden die freien Ladungsträger aufgefangen und einhergehend die Flammenleitfähigkeit gemessen. Voraussetzung für die Analyse ist, dass sich die zu testenden Substanzen zum einen von der Wasserstoffflamme ionisieren lassen und zum anderen vor dem Erreichen der Prozesskammer nicht bereits zerfallen sind. Besonders gut lassen sich mit dem Flammenionisationsdetektor organische Substanzen mit einer Vielzahl an C-H- und C-C-Bindungen untersuchen. Um die einzelnen Bestandteile eines Gasgemisches zu erfassen, ist es erforderlich diese mit einem zeitlichen Versatz der Detektorflamme zuzuführen. Eingangs wird das Messgas dafür mit einem Inertgas gemischt und durch eine mehrere Meter lange, temperierte Trennsäule geleitet, welche innenseitig mit einem inerten Trägermaterial belegt ist. Durch unterschiedliche Siedepunkte, funktionelle Gruppen und Polaritäten ist die Verweilzeit in der Säule für eine Substanz charakteristisch. Die Kombination aus Trennung und Ionisation wird als Gaschromatographie (GC) bezeichnet und liefert entsprechend der erläuterten Funktionsweise ein zeitlich aufgelöstes Intensitätssignal. Für die Zuordnung der einzelnen Stoffe und deren Quantifizierung wird eine Massenspektroskopie (MS) durchgeführt. Die aufgefangenen und im elektrischen Feld beschleunigten Ionen werden entsprechend ihrer unterschiedlichen Masse verschieden abgelenkt und treffen an einer anderen Stelle der Detektorplatte auf. Das verknüpfte Verfahren wird als Gaschromatographie mit Massenspektroskopie-Kopplung (GC/MS) bezeichnet und ist im Abschnitt 3.4 als Analyseverfahren eingesetzt.

Eine Sonderform in der Massenspektroskopie ist das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS). Der Analysator besteht aus vier parallelen Stabelektroden, wobei die jeweils gegenüberliegenden eine gleiche Ladung aufweisen und die benachbarten entgegengesetzt gepolt sind. Durch das Anlegen eines Wechselfeldes mit einer bestimmten Spannungsamplitude durchlaufen lediglich Teilchen mit einem bestimmten Verhältnis ihrer Masse zur Ladung den Elektrodenbereich in einer sinusförmigen Bahn. Andere Ionen verlassen den Quadrupol vorzeitig, sodass im Endbereich mit einem Detektor die jeweiligen Substanzen quantifiziert werden können. Diese Art der Massefilterung ist besonders für Teilchen mit geringer Masse geeignet und findet ebenfalls Anwendung im Abschnitt 3.4.

Zur Trennung von zu vermessenden Stoffen hinsichtlich ihrer Ladung dient die Ionenaustauschchromatographie (IC). Zunächst wird dabei das Analysematerial mit einem Eluenten gemischt, was vor allem für die Untersuchung von korrosiv wirkenden Gasbestandteilen vorteilhaft ist. Anschließend wird die zusammengesetzte mobile Phase in eine mit einer stationären Phase belegten Trennsäule überführt. Diese bindet fortwährend die Analysesubstanz, welche vom Eluenten kontinuierlich wieder herausgelöst wird, sodass verschieden reagierende Stoffe unterschiedliche Verweilzeiten aufweisen. Am Säulenende befindet sich ein Leitfähigkeitsdetektor. Da die Leitfähigkeit proportional zur Ionenkonzentration, der Ladungszahl und der Beweglichkeit der Ionen ist, besteht die Möglichkeit eine Messergebnisquantifizierung durchzuführen. Entsprechend der verschiedenen Retentionszeiten von der Einführung bis zum Auftreffen auf den Detektor sind die verschiedenen Substanzen voneinander getrennt auswertbar. Mittels Ionenaustauschchromatographie erfolgt im nachfolgenden Abschnitt die Bestimmung der Fluorwasserstoffkonzentration im Gasvolumenstrom einer havarierenden Pouch-Lithiumionenbatteriezele.

### 3.4 Analyse des von Lithiumionenbatterien ausgehenden Gefährdungspotenzials

Aufgrund der fortwährend steigenden Energiedichte von Lithiumionenbatteriezellen, vor allem derzeit durch eine Verschiebung des Kathodenpotenzials auf höhere Niveaus und der stöchiometrischen Veränderung des Kathodenaktivmaterials zu einem größeren Nickelreichtum sowie der umfassenden Marktdurchdringung hochenergetische Batteriespeichersysteme, stellt der Themenbereich Sicherheit eine zentrale Fragestellung dar. Die primären Sicherheitsrisiken sind das thermische Durchgehen der Zelle und die dabei entweichenden toxischen Emissionsgase [3.29]. Im nachfolgend beschriebenen Experiment werden Untersuchungen zur Gasemission der in den Abschnitten 4.1 und 4.2 hinsichtlich des Volumenausdehnungsverhaltens analysierten Li-Tec-Zelle mit einer Kapazität von 40 Ah im Fall eines internen Ausfalls vorgestellt und daran anknüpfend die Entwicklung einer Brandschutzeinrichtung sowie Neutralisationsfiltrationsanlage für die gefährlichen Ausgasungskomponenten erläutert. Der schematische Versuchsaufbau zur Messung der auftretenden Emissionen ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

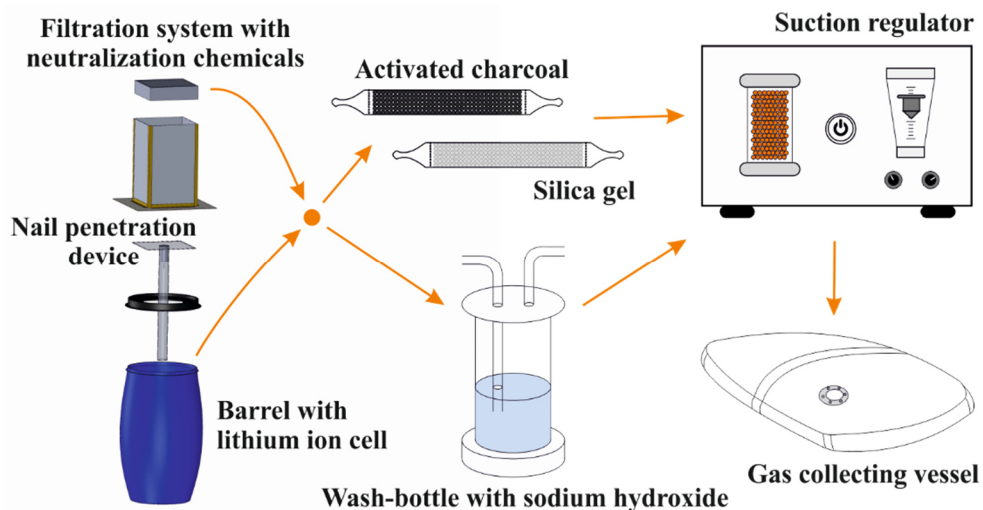


Abbildung 3.1: Versuchsaufbau zur Bestimmung von Batterieschadstoffen; alle Komponenten werden mit Polytetrafluor-ethylen-Schläuchen verbunden. Das gefilterte beziehungsweise ungefilterte Batteriegas wird mithilfe der Ansaugpumpen den drei Analysepfaden zugeführt.

Es werden drei verschiedene Szenarien durchlaufen, für welche jeweils eine Zelle als Prüfling am Grund eines Polyethylen-Fasses mit einem Volumen von 120 Litern montiert wird. Die verwendete Li-Tec-Zelle besteht aus Graphit als Anodenaktivmaterial, einem Gemisch aus Kohlensäureethylmethylester (EMC) und Ethylencarbonat (EC) als Elektrolyt und Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) als Leitsalz. Um eine reproduzierbare und starke Reaktion ähnlich dem Fall eines inneren Versagens zu provozieren, wird der Aufbau nach [3.30] mit einer Penetrationstesteinrichtung (Masse: 1,7 kg; Höhe: 0,8 m; Nagel-durchmesser: 3,8 mm) ausgestattet. Jede zu testende Zelle wird eingangs leicht bis auf ein Spannungsniveau von 4,3 V überladen, um nach dem Auslösen der Nagelpenetrationseinrichtung einen thermischen Durchgang zu gewährleisten. Für die Zuführung der Emissionsgase zum Analyseaufbau wird ein Pumpsystem mit integrierten Temperatur-, Druck- und Durchflusssensoren (GS 212, DESAGA, Deutschland) eingesetzt. Dieses besteht aus je einem Ansaugregler pro Messgerät mit nachgeschaltetem Aktivkohleröhrchen, Kieselgelöhrchen und Waschfläschchen mit Natriumhydroxid. Um für jedes Messgerät ein ähnliches Durchflussverhalten zu bewerkstelligen, werden die Saugregler parallel betrieben. Die Durchflussmengen werden auf zirka 1,5 l/min eingestellt. Das Gasgemisch wird mit Polytetrafluor-ethylen (PTFE)-Schläuchen zur oben genannten Analytik geleitet. Die Schläuche werden für jedes



Messgerät gleich lang und so kurz wie möglich (etwa 1,5 m) gewählt; es findet kein externes Beheizen statt, sondern eine Messwertaufnahme bei Umgebungstemperatur. Obgleich hierbei eine Kondensation der Gasbestandteile in den Schläuchen möglich ist, kann dieser Effekt jedoch wegen der relativen Vergleichsmessung zwischen den drei experimentellen Szenarien vernachlässigt werden.

Im ersten Schritt wird das thermische Durchgehen ohne jegliches Schutzsystem eingeleitet. Die Einzelzelle ist dafür innerhalb des Fasses positioniert, welches mit einem Deckel locker verschlossen ist, was eine Explosion des Behälters verhindert, jedoch das Gros der austretenden Gasbestandteile bewahrt. Ein Polytetrafluorethylen-Schlauch führt das Gasgemisch zur Analytik. Im zweiten Abschnitt erfolgt eine Zellausstattung mit einer Brandschutzvorrichtung. Der Versuchsablauf ist wie im Experimentteil 1, die zu prüfende Zelle wird aber zusätzlich in eine speziell entwickelte Textilverbundstruktur gehüllt, die gasdurchlässig ist, aber Funkenflug verhindert (FlotreX S500, K-TEX, Deutschland). Das Schutzmaterial ist dreischichtig mit einem Glasfasergewebe, einem feinporigen Glasvlies und einem gestrickten Stoff aus edelstahlverstärkten Polyamid-Fasern. Im dritten Versuchsteil wird zusätzlich eine Gasfiltration realisiert. Das Fass wird hierbei dicht verschlossen, wobei auf dem Deckel ein fest montierter Gasfilter positioniert ist. Die Neutralisationseinheit ist fünfstufig, mit einem Partikelfiltergitter, drei Granulatschichten aus  $18 \text{ dm}^3$  Aktivkohle,  $9 \text{ dm}^3$  Kaliumpermanganat und  $9 \text{ dm}^3$  aktiviertem Aluminiumoxid sowie einem Feinpartikelfilter (CCP 610/210/510, SF 14, Viledon Freudenberg, Deutschland), aufgebaut. Zum Auffangen der Gasemissionen hinter der Filtration wird ein Gassack verwendet, in den ein Polytetrafluorethylen-Schlauch eingeführt wird. Das Schema der Neutralisationsfiltereinheit ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

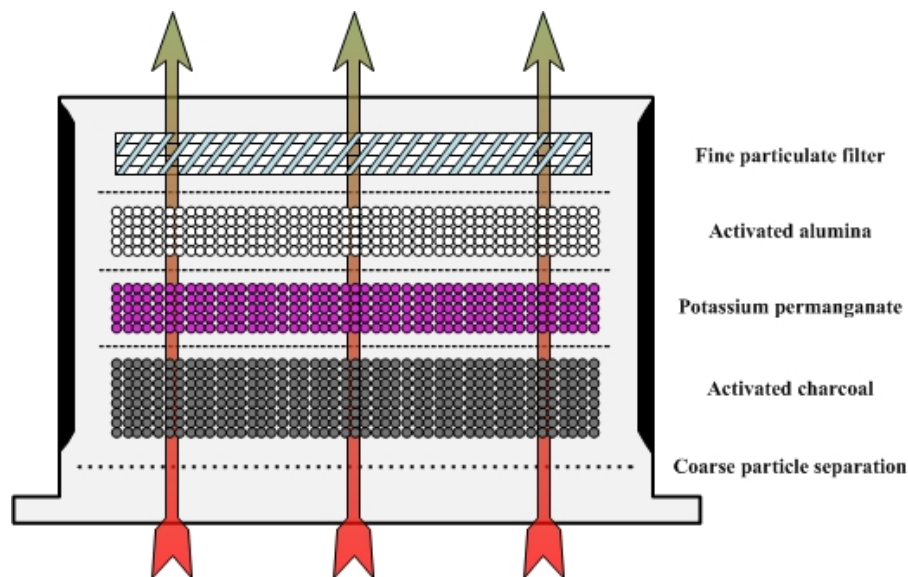


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Aufbaus der Filtereinheit; es werden fünf Filterstufen verwendet. Die Größe der Filtereinheit beträgt zirka  $30 \times 30 \times 60 \text{ cm}^3$ .

In vorausgegangenen Untersuchungen zu den Emissionsgasen von Lithiumionenzellen und in früheren Forschungsarbeiten [3.31; 3.32] wird gezeigt, dass in den Ausgasungen eine große Vielfalt an verschiedenen Substanzen zu erwarten ist. Da kein neuartiges Analysesystem bekannt ist, mit welchem die betreffenden Emissionskomponenten quereinflussfrei zu erfassen sind, werden unterschiedliche spektroskopische und chemische Analysetechniken kombiniert. Die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GS/MS) wird eingesetzt, um größere Moleküle, hauptsächlich flüchtige organische Verbindungen mit mehr als vier Kohlenstoffatomen pro Molekül, nachzuweisen. Die gasförmigen Proben für die gaschromatographische Analyse werden mit Reagenzgläsern entnommen, die mit Aktivkohle

(Aktivkohle Typ G, Dräger, Deutschland) beziehungsweise Kieselgel (Silica Typ G, Dräger, Deutschland) gefüllt sind. Die Sorptionsmittel werden mit Kohlenstoffdisulfid für Aktivkohle und Methanol für Kieselgel extrahiert. Die Auftrennung der organischen Verbindungen erfolgt mit einem Gaschromatographen (GC-MS QP 5050, Shimadzu, Deutschland) und einer Trennsäule (Rxi-5 Silms, Restek, USA) mit einer Länge von 60 m, einem Durchmesser von 0,25 mm und einer Folienstärke von 0,25 µm.

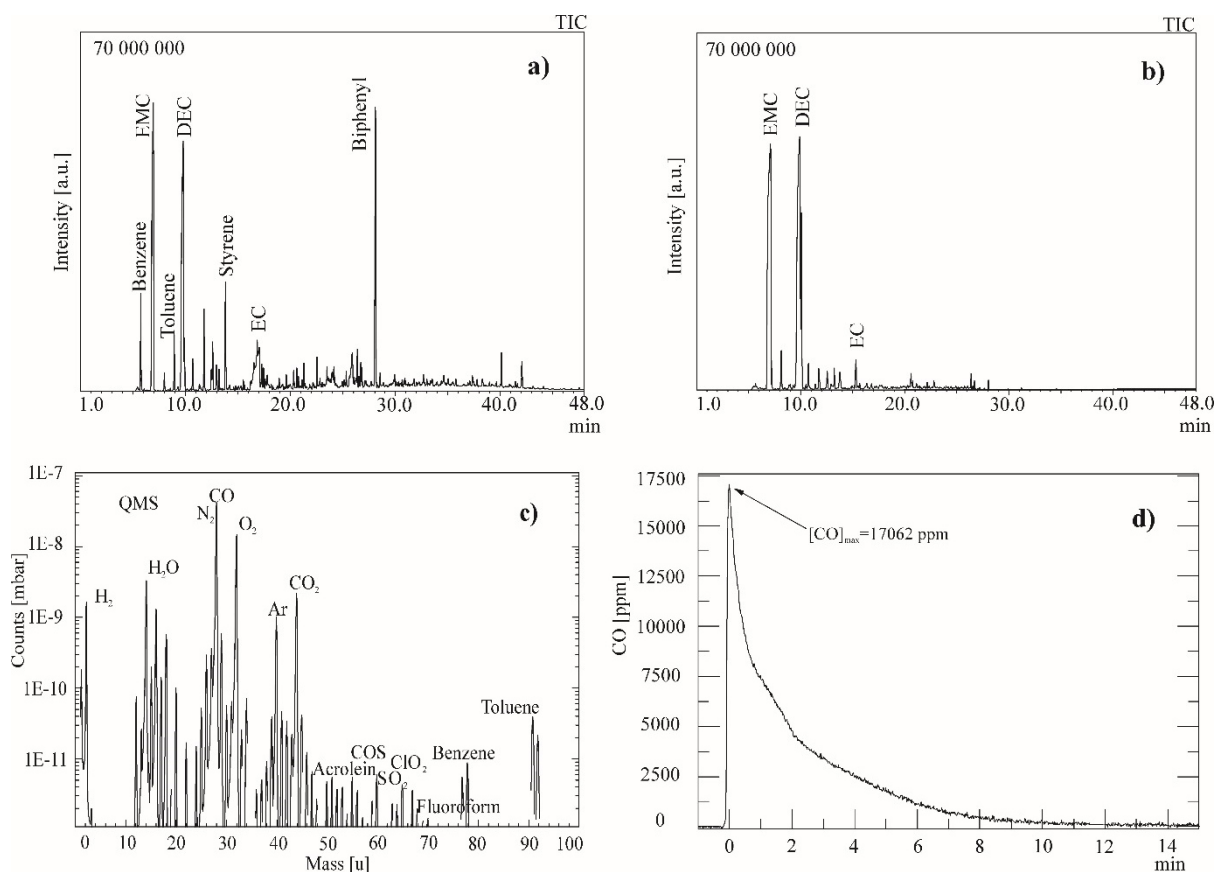
Kleinere Komponenten ab 1 u werden mittels Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS) vermessen. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des gefilterten Gases wird ein handelsübliches Gasanalyzesystem (Multigas Analyzer MAG, MFM Analytical Systems, Deutschland) eingesetzt. Für die quantitative Analyse der Massenspektren werden von den Messdaten vordefinierte Vergleichsspektren subtrahiert. Die Strukturfragmentintensitäten für alle Gaskomponenten werden aus einer Datenbank [3.33] oder eigenen Messungen entnommen; für einige der nachgewiesenen Verbindungen besteht bisher keine Datenbasis.

Um Erkenntnisse zur Zeitabhängigkeit der Reaktion zu generieren, wird exemplarisch ein optischer Sensor auf Basis der quarzverstärkten photoakustischen Spektroskopie (QEPAS) zum Nachweis von Kohlenstoffmonoxid eingesetzt. Dabei werden hochresonante Mikro-Stimmgabeln funktionalisiert, um die photoakustisch induzierte Schallwelle des Zielgases zu erfassen. Da diese Technik die optischen Absorptionsmerkmale der Zielspezies für den Nachweis nutzt, anstatt deren Masse zu bestimmen, kann eine zusätzliche Kategorie von Informationen extrahiert werden, um Unsicherheiten der anderen Nachweisverfahren, beispielsweise bei Molekülen mit identischer Masse, auszugleichen. Darüber hinaus ermöglicht das Verfahren eine Echtzeitmessung, die Aufschlüsse über das zeitliche Verhalten des Signals gibt.

Wegen des korrosiven Verhaltens wird Fluorwasserstoff chemisch über Leitfähigkeitsmessungen bestimmt, um Reaktionen mit anderen Spezies vor dem Nachweis zu unterbinden. Die gasförmigen Proben werden in Waschflaschen mit je 40 mL 0,1 M Natriumhydroxid genommen. Das Messgas wird in einen Ionenchromatographen (IC) (Metrohm-Compact IC 761, Herisau, Schweiz) eingeführt. Als Eluatiionsmittel wird ein Gemisch aus 1,8 mmol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1,7 mmol  $\text{NaHCO}_3$  verwendet. Der Nachweis erfolgt durch Leitfähigkeitsmessung mit einem Auflösungsvermögen von 0,7 ppm anhand der VDI-Richtlinie 2470.

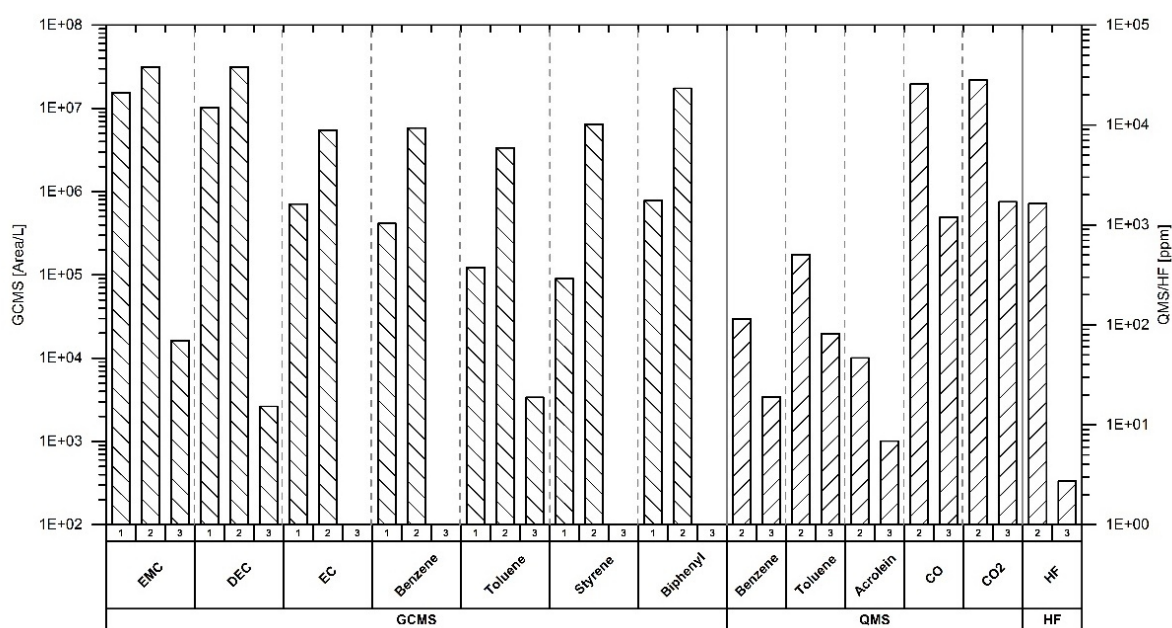
Durch das thermisch induzierte Durchgehen wird für jedes Experiment einheitlich ein entweichendes Gasvolumen von zirka 200 Litern beobachtet, was einem kapazitätsbezogenen Wert von 5 L/Ah entspricht. In Abbildung 3.3 sind die ermittelten Daten aus GC/MS, QMS und QEPAS für die Messungen des Versuchsszenarios 2, bei welchem ein Flammenfilter, aber keine Gasneutralisationseinheit verwendet wird, aufgeführt. Die mit einer Nomenklatur versehenen Bestandteile sind repräsentativ ausgewählt, das betreffende Gasgemisch mit insgesamt 155 detektierten Einzelbestandteilen weist tatsächlich eine weitaus größere Vielfalt und Konzentration an Gefahrstoffen auf. Die höchste Konzentration an Substanzen wird im GC/MS-Spektrum der Aktivkohleprobe festgestellt (Abbildung 3.3a), während deutlich weniger Komponenten an Kieselgel adsorbieren (Abbildung 3.3b). Im QMS-Spektrum ist erwartungsgemäß die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, die mit den Bestandteilen aus der Batteriegasemission vermischt ist, detektierbar. Der QEPAS-Sensor liefert die einzige in situ Messung und offenbart einen guten Einblick in das zeitliche Verhalten des Prozesses. Kurz nach der Nagelpenetration wird justament der Emissionshöchstwert erreicht, woraufhin sich ein nahezu exponentieller Abfall im Zeitverlauf anschließt. Der aufgenommene Werteverlauf steht im Einklang mit dem hohen Kohlenstoffmonoxidgehalt in den QMS-Messungen des Szenarios 2.





**Abbildung 3.3:** Ergebnisse der GC/MS-Analyse des Aktivkohle- (a) und Kieselgelröhrchens (b), der QMS-Untersuchung (c) und der QEPAS-Messung (d) für das Szenario 2 mit Flammenhemmung und ohne Gasneutralisation.

Ein detaillierterer Einblick in die Messergebnisse kann durch einen Vergleich der drei Szenarien gewonnen werden. Basierend auf der Konzentration, des Gefahrenpotenzials und der Toxizität der jeweiligen Komponenten sind aus den Messdaten elf kritische Substanzen ausgewählt und in dem in Abbildung 3.4 gezeigten Diagramm gegenübergestellt.



**Abbildung 3.4:** Ergebnisse der GC-MS, QMS-Untersuchungen und HF-Detektion für elf maßgebliche Ausgasungsbestandteile aus havarierten Lithiumionenbatteriezellen für alle drei Szenarien.

Da für Szenario 1, in welchem keine Schutzmechanismen angewandt werden, keine QMS- und IC-Analyse erfolgt, sind diese Daten folglich nicht in der Grafik enthalten. Bezugnehmend auf die gezeigten Messergebnisse sind in Tabelle 3.1 die jeweiligen Stoffe und ihr Gefährdungspotenzial [3.34] aufgeführt.

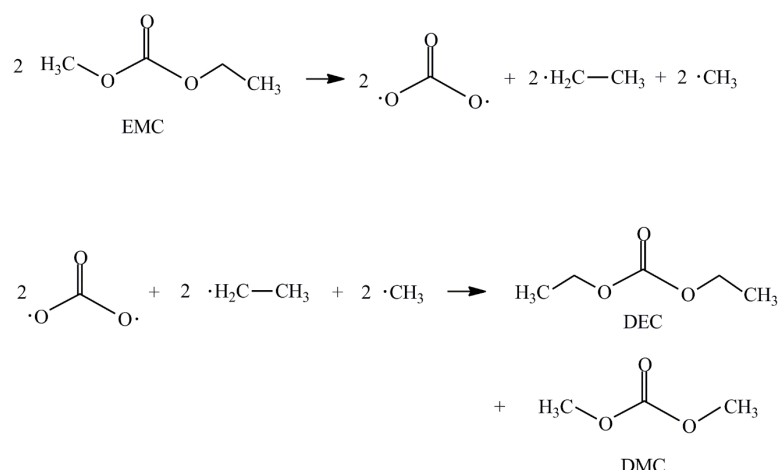
**Tabelle 3.1: Elf maßgebliche Ausgasungsbestandteile aus havarierten Lithiumionenbatteriezellen und deren Gefahren; anstelle von Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) ist Carbonylsulfid (COS) wegen der höheren Gefährdungsrelevanz aufgeführt.**

<b>Gasbestandteil</b>	<b>Gefahren gemäß EU-Verordnung (EG) Gesetz 1272/2008</b>
Kohlensäure-ethylmethylester (EMC)	Augenreizung; entzündliche Flüssigkeit; H226; H315; H319; H335; Hautreizung, Toxizität der spezifischen Zielorgane bei einmaliger Exposition
Kohlensäurediethylester (DEC)	Augenreizung; entzündliche Flüssigkeit; H226; H315; H319; H335; Hautreizung, Toxizität der spezifischen Zielorgane bei einmaliger Exposition
Ethylencarbonat (EC)	Augenreizung; H315; H319; H335; Hautreizung, Toxizität der spezifischen Zielorgane bei einmaliger Exposition
Benzol	Gefahr durch Aspiration; Karzinogenität; Augenreizung; H225; H304; H315; H319; H340; H350; H372; Keimzellenmutagenität
Toluol	Gefahr durch Aspiration; entzündliche Flüssigkeit; H225; H304; H315; H336; H361d; H373; reproduktionstoxische Wirkung; Hautreizung; Toxizität der spezifischen Zielorgane bei wiederholter Exposition
Styrol	Akute Toxizität; Augenreizung; entzündliche Flüssigkeit; H226; H315; H319; H332; H361d; H372; Hautreizung; Toxizität der spezifischen Zielorgane bei wiederholter Exposition
Biphenyl	Akute aquatische Toxizität; chronische aquatische Toxizität; Augenreizung; H315; H319; H335; H400; H410
Acrolein	Akute Toxizität; akute aquatische Toxizität; chronische aquatische Toxizität; Karzinogenität; ätzend für die Atemwege; Augenschäden; entzündliche Flüssigkeit; H225; H300; H300+H330; H302; H311; H314; H317; H318; H330; H341; H351; H400; H410; Keimzellenmutagenität; Hautkorrosion und -sensibilisierung
Kohlenstoffmonoxid (CO)	Akute Toxizität; entzündbare Gase; H220; H280; H331; H360DM; H372M; unter Druck stehende Gase; reproduktionstoxische Wirkung; Toxizität der spezifischen Zielorgane bei wiederholter Exposition
Carbonylsulfid (COS)	Akute Toxizität; Augenreizung; entzündbare Gase; H220; H280; H315; H319; H331; H335; unter Druck stehende Gase
Fluorwasserstoff	Akute Toxizität; ätzend für die Atemwege; H300; H310; H314; H330; Hautkorrosion

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Gasemission aus Szenario 2 für jede der ausgewählten Komponenten die höchste Konzentration hervorruft. Darüber hinaus zeigen die Messungen in Szenario 3 nach der Filtration noch niedrigere Konzentrationen im Vergleich zu Szenario 1. Aufgrund der fehlenden Schutzvorrichtung und der damit einhergehenden ungehemmten Reaktion mit dem Sauerstoff der Umgebung zu Kohlenstoffdioxid und Wasser waren für Szenario 1 die niedrigsten Konzentrationen für organische Komponenten erwartet worden. Der Grund für die aufgetretene Abweichung liegt darin begründet, dass die Zelle sich bei der Havarie schlagartig ausdehnt, aufplatzt und entflammt. Da die Ausgasung innerhalb des Fasses augenblicklich erfolgt, ist die verfügbare Sauerstoffmenge für eine vollständige Oxidation aller Komponenten nicht ausreicht, da das Gas aus der Zelle die Umgebungsluft

im Fass verdrängt. Daher wird nur ein Teil der flüchtigen organischen Verbindungen der Verbrennung zugeführt, während sich ein signifikanter Anteil zu Rauchgas bildet. Dieses besteht im Wesentlichen aus den Hauptbestandteilen des Elektrolyten Kohlensäureethylmethylester (EMC) und Ethylencarbonat (EC), mit Spuren der Schadstoffe Kohlensäurediethylester (DEC), Benzol, Toluol, Styrol und Biphenyl.

Da der Fall einer brennenden Zelle wegen der höchstwahrscheinlich auftretenden kaskadierten Entzündung benachbarter Zellen strikt vermieden werden muss, besteht die erste Sicherheitsmaßnahme darin, die Entzündung der Emissionsgase zu unterdrücken und damit die freigesetzte Energiemenge drastisch zu reduzieren. Erreicht wird dies durch die Verwendung eines textilen Verbundmaterials, das die Zelle umschließt und damit den Funkenflug verhindert, jedoch gleichzeitig für die Emissionsgase durchlässig ist [3.35]. Wie für Szenario 2 beobachtet findet beinahe keine Oxidation statt. Folglich werden eine größere Menge und eine entsprechend höhere Anzahl nichtoxidierte organischer Substanzen erwartet, was durch die analytischen Methoden verifiziert werden kann. Insgesamt werden 155 verschiedene Bestandteile detektiert, wobei insbesondere die Konzentration der in Abbildung 3.4 aufgeführten Komponenten deutlich zunimmt. Neben den genannten Bestandteilen ist eine große Anzahl weiterer organischer Substanzen, wie in Abbildung 3.3a und 3.3b erkennbar, festzustellen, die zumeist leicht entzündlich sowie reizend und damit gefährlich und unberechenbar sind. Die Ergebnisse der GC/MS-Analyse des Kieselgelröhrchens zeigen keine weiterführenden Informationen, verifizieren aber dennoch die Ergebnisse der GC/MS-Untersuchung des Aktivkohleröhrchens. Der Grund für die große Menge verschiedener organischer Komponenten ist hauptsächlich der Mangel an Sauerstoff in Kombination mit hohen Temperaturen. Unter diesen Bedingungen führt die Pyrolyse zur homolytischen Spaltung der C–O-Einzelbindungen unter Bildung freier Ethyl- und Methylradikale, hauptsächlich aus der Hauptkomponente des Elektrolyten Kohlensäureethylmethylester (EMC). Zufällige Kombinationen dieser freien Radikale können in einer Rekombination des Ausgangsstoffes enden und ebenso in einer Bildung von Kohlensäuredimethylester (DMC) sowie Kohlensäurediethylester (DEC), wobei ersteres in dieser Experimentreihe nicht nachgewiesen wird. In Abbildung 3.5 ist die Rekombination von Kohlensäuredimethylester und Kohlensäurediethylester dargestellt.

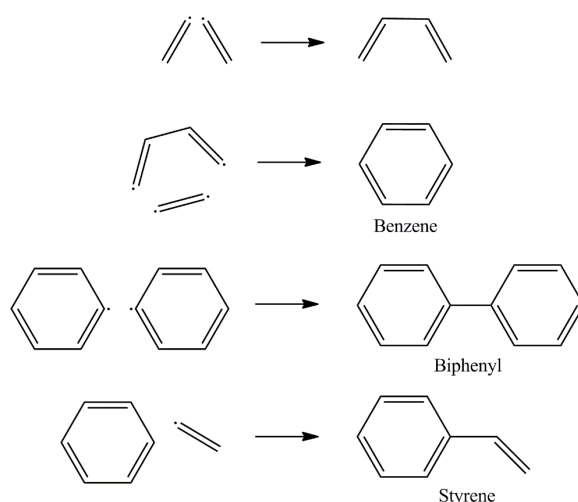


**Abbildung 3.5:** Entstehung von Kohlensäurediethylester (DEC) und Kohlensäuredimethylester (DMC) durch homolytische Spaltung und radikalische Rekombination aus Kohlensäureethylmethylester (EMC).

In weiterführenden Versuchen mit dem gleichen Zelltyp wurde auch Kohlensäuredimethylester in der Ausgasung detektiert. Zur Aufnahme der in Abbildung 3.3 gezeigten GC/MS-Spektren erfolgt der Nachweis von Molekülen ab einer Retentionszeit von etwa 5 min, um die Lösungsmittel auszublenden.

Diese Zeitspanne ist jedoch zu lang für die Detektion von Kohlensäuredimethylester, dessen Amplitude bei etwa 4,85 min auftritt.

Neben freien Methyl- und Ethylradikalen ist die Bildung von freien Vinyl- und Ethylenradikalen sehr wahrscheinlich. Die freien Vinylradikale können sich zu Vinyläthylen verbinden. Nach der Radikalisierung kann sich dieses mit einem Ethylenradikal zu Benzol formen. In einer schrittweisen Reaktion oder einer mit höherer Molekularität besteht die Möglichkeit, dass Benzol auch aus drei freien Ethylenradikalen gebildet wird. Zusätzliche Reaktionen von Benzol mit freien Methyl- und/oder Vinylradikalen führen zu Toluol, Xylol und Styrol. Die homolytische Spaltung einer C–H-Bindung bei Benzol bildet das freie Phenylradikal  $C_6H_5\cdot$ , das unter Bildung von Biphenyl dimerisieren kann. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (englisch: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)) wie Naphthalin können in ähnlichen Reaktionen gebildet werden [3.36]. In Abbildung 3.6 ist ein Überblick über diese Reaktionen dargestellt.



**Abbildung 3.6:** Vier beispielhafte Radikalreaktionen, die Benzol, Biphenyl und Styrol bilden; weitere Reaktionen, die auf ähnlichen Prinzipien beruhen, führen zu der großen detektierten Menge an unterschiedlichen aromatischen Bestandteilen.

Der Nachweis kleinerer Moleküle erfolgt über die QMS-Analyse. Im entsprechenden Spektrum, welches in Abbildung 3.3c aufgeführt ist, ist erkennbar, dass die Hauptbestandteile der Umgebungsluft, wie Stickstoff ( $N_2$ ), Sauerstoff ( $O_2$ ), Wasser ( $H_2O$ ), Kohlenstoffmonoxid ( $CO$ ) und Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) sowie Argon ( $Ar$ ), nach der Reaktion noch unverändert nachweisbar sind, wenn auch in unterschiedlichen Fraktionen. Aufgrund der experimentellen Erfordernisse tritt eine mehrtägige Lagerzeit für den Transfer vom Gasemissionsexperiment bis zur Überführung in das QMS-Verfahren auf. Nach dieser Zeitspanne besteht die Möglichkeit, dass sich vor allem Gaskomponenten mit großen Molekularmassen bereits an den Wänden des Gasbeutels absetzen. Tatsächlich können die in den GC/MS-Spektren detektierten EMC-, DEC-, EC- und Biphenyl-Fractionen durch QMS nicht festgestellt werden, auch wenn die Technik dafür grundsätzlich geeignet ist. Toluol und Benzol werden entsprechend ihrer Hauptamplituden bei 91 u (115 ppm) beziehungsweise 78 u (505 ppm) erkannt, während Fragmente von Styrol aufgrund des fehlenden Ausschlags bei 89 u ausgeschlossen werden können. Zusätzlich zu Toluol und Benzol werden deutliche Bestandteile von Carbonylsulfid ( $COS$ ), Chlordioxid ( $ClO_2$ ), Schwefeldioxid ( $SO_2$ ) und Trifluormethan (Fluoroform) entsprechend ihrer Hauptfragmente bei 60 u, 66 u/67 u, 64 u sowie 69 u festgestellt. Acrolein, mit der Amplitude bei 55 u/56 u (46 ppm), ist wegen der hochtoxischen Eigenschaften besonders kritisch (siehe Tabelle 3.1). Als das simpelste der ungesättigten Aldehyde ist Acrolein ein häufiges und unangenehm riechendes Nebenprodukt von Oxidations-

prozessen; es entsteht beispielsweise beim Verlöschen von Kerzen, Rauchen von Tabak und bei Waldbränden.

Die nachgewiesenen Fragmente von Substanzen mit gleicher Atommasse, wie  $N_2$  und  $CO$ , sind mitunter schwer mit QMS zuzuordnen. Um diese vermuteten Werte zu verifizieren, steht mit QEPAS eine alternative Messmethode zur Verfügung, um zusätzliche Informationen über das Analysegasgemisch zu erhalten, indem das Absorptionsspektrum und sein zeitliches Verhalten einhergehend berücksichtigt werden. Die QEPAS-Messung von  $CO$  offenbart eine gute Vorstellung über das zeitliche Verhalten der beteiligten Prozesse. Die gemessene Konzentration stimmt mit den QMS-Daten überein, wobei der Fehler, welcher der Überlappung mit  $N_2$  zugeordnet ist, berücksichtigt wird. Besonders für die Messung reaktiver Komponenten, wie Substanzen mit hoher Elektronegativität oder großen Molekülen, die bis zu ihrem Nachweis adsorbiert werden, stellt das QEPAS-Verfahren dabei eine geeignete analytische Methode dar.

Eine weitere gefährliche Substanz von zentraler Bedeutung ist  $HF$ , welches hauptsächlich aus der Zersetzung des Leitsalzes  $LiPF_6$  resultiert. Im Szenario 2 wird eine Konzentration von 1640 ppm gemessen, was mehr als 50 Mal höher ist als der unmittelbar lebensbedrohliche beziehungsweise gesundheitsgefährdende Wert (englisch: Immediately Dangerous to Life and Health (IDLH)) [3.37]. Diese Konzentration würde innerhalb weniger Minuten zu tödlichen Folgen für einen Menschen führen, da der zeitlich begrenzte Notfall-Expositionsgrenzwert (englisch: Temporary Emergency Exposure Limit (EEL)) für 10 min bei lediglich 20 ppm liegt [3.37].

Wie die Auswertung und der Vergleich der Experimente von Szenario 1 und 2 verdeutlicht, ist eine Unterdrückung der Flammenbildung im Falle eines thermischen Durchgehens hinsichtlich der Gefahr des austretenden Gases wesentlich kritischer. Die Entzündung des Gasgemisches in Batteriespeichern ist jedoch nicht zu akzeptieren, da dies mit unvorhersehbaren Risiken verbunden ist. Deshalb wird in Szenario 3 ein zusätzliches Neutralisationsfiltersystem für die Emissionsgase getestet, um das Gefahrenpotential zu verringern. Nach dem Passieren des Filterelements werden mit EMC, DEC und Toluol, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, nur drei Substanzen mittels GC/MS mit jeweils signifikant niedrigeren Werten detektiert. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen zeigen ebenfalls die Messwerte des QMS ein Absinken der Konzentrationen der gefährlichen Gaskomponenten durch das Einwirken des Filtersystems. Insbesondere die Anteile von Benzol, Toluol, Acrolein und  $SO_2$  werden auf weniger als 20% des ursprünglichen Wertes reduziert. Die Emissionen an  $COS$ ,  $ClO_2$  und Fluoroform liegen nicht mehr im Messbereich des verwendeten Spektrometers. Auch bei  $HF$  kann eine hohe Filtrationseffizienz erreicht werden. In Szenario 3 beträgt die gemessene Konzentration lediglich 3 ppm und liegt damit deutlich unter dem IDLH-Wert von 30 ppm und mehr als 500 Mal niedriger als in Szenario 2. Der Großteil der organischen Verbindungen wird durch Adsorption an Aktivkohle entfernt. Die Effizienz der Adsorption steigt mit der Molekülgröße und der Ähnlichkeit mit der aromatischen Graphitstruktur. Die sauren Gase, wie zum Beispiel  $HF$ , werden vermutlich im Wesentlichen durch Chemisorption im alkalischen Teils des Filtersystems am aktivierten Aluminiumoxid entnommen. Entsprechend der Formel 47 wird das Fluor als Aluminiumfluorid unter Bildung von  $H_2O$  gebunden [3.38].



Die Messungen aus Szenario 3 zeigen insgesamt vielversprechende Filtrationsraten für alle zu testenden gefährlichen Komponenten. Mithilfe faseroptischer Sensorsysteme besteht durch Volumenausdehnungs- und Temperaturbestimmung die Möglichkeit derartige Neutralisationseinheiten vor dem Eintritt einer Havarie zu aktivieren. Das Messsystem muss dabei nicht mit einer breitbandigen Licht-

quelle und Spektrometer ausgerüstet sein, sondern es ist eine einfache Laserdiode sowie eine Photodiode mit Filter denkbar. Die Bragg-Gitter werden bei einer einheitlichen Reflexionswellenlänge gefertigt. Sobald ein kritischer Zustand eintritt, verschiebt sich die Zentralwellenlänge des betreffenden Sensors über einen Schwellwert. Das rückreflektierte Lichtspektrum kann nun den Wellenlängenfilter passieren und trifft auf die Photodiode auf. Um das System ausfallsicher zu konstruieren, kann der Auslösemechanismus auch dann aktiviert werden, wenn die Lichtintensität an der Photodiode abnimmt. Dafür muss der Lichtfilter auf den Grundzustandswellenlängenbereich der Bragg-Gitter eingestellt werden. Sobald eine Reflexion diesen Bereich verlässt, schwächt sich das Signal entsprechend ab. Die Entwicklung solcher Alarmsysteme findet derzeit in der Abteilung Faseroptische Sensorsysteme statt. Ein wichtiger, damit in Verbindung stehender Themenkomplex ist der der Früherkennung von sicherheitskritischen Zuständen. Die einzelnen Messwerte werden in einer Dateizuordnungseinheit aufbereitet. Die Vision dabei ist, dass unter Anwendung einer künstlichen Intelligenz Ausfälle vor der eigentlichen Signalisierung durch eine Schwellwertüberschreitung erkannt werden.

## 4. Untersuchungen an Lithiumionenbatteriezellen mittels optischer Messverfahren

Im hierauf folgenden Hauptexperimentteil dieser Arbeit werden drei substantielle Entwicklungsschritte vollzogen. Die wesentlichen Batteriezustandsparameter Spannung, Strom, Temperatur und Volumen können von freiliegenden Einzelzellen mit verschiedensten Analysemethoden detektiert werden, wobei auch Oberflächenfeldmessung zur Identifizierung lokaler Inhomogenität vergleichsweise simpel zu bewerkstelligen sind. Im Zellverbund war bislang aufgrund der engen Stapelung die Erfassung einer orts aufgelösten Temperatur- und Ausdehnungsverteilung nicht durchführbar. In Abschnitt 4.3 wird demonstriert, wie eine solche batteriemodulinterne Zustandsanalyse mithilfe faseroptischer Sensoren realisiert werden kann. Um eine eindeutig präzise Parametermessung zu gewährleisten, anhand derer auch Ansätze für potenzielle Materialverbesserungen und Anwendungsoptimierungen generiert werden können, ist eine direkte Messwertaufnahme am Reaktionsort im Zellinneren erforderlich. Bisher führte die Implementierung von entsprechender Sensorik entweder aufgrund des Fremdkörpereintrags zu einer rapiden Alterung der Batteriezelle oder wegen der zerschleißenden Umgebungsbedingungen im Elektrolyten zu einer raschen Materialermüdung vom Sensor. In Abschnitt 4.4 wird ein Lösungsvorschlag aufgezeigt, durch welchen eine Möglichkeit geschaffen wird eine langfristige interne Zustandsmessung, ohne hinzukommende Degradation umzusetzen. Als Hauptparameter wird dabei die Ausdehnung des Elektrodenaktivmaterials angesehen. Eine weitere signifikante Messgröße zur Bestimmung des Alterungszustandes ist die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten, welche mit dessen optischer Dichte korreliert. Die darauf bezugnehmende Entwicklung eines optischen Brechungsindexmessfühlers auf dem Prinzip der Bragg-Gittersensorik wird in Abschnitt 4.5 thematisiert. Die Grundvoraussetzung für eine zuverlässige Zustandssignalerfassung ist ein langzeitstabiles Sensorsystem. In den folgenden beiden Abschnitten wird dies zunächst anhand einer Ladezustands- und Gesundheitszustandsanalyse durch von außen auf das Batteriezellhüllenmaterial applizierte Faser-Bragg-Gitter untersucht.

### 4.1 Dehnungs- und Temperaturfeldmessungen auf dem Hüllenmaterial

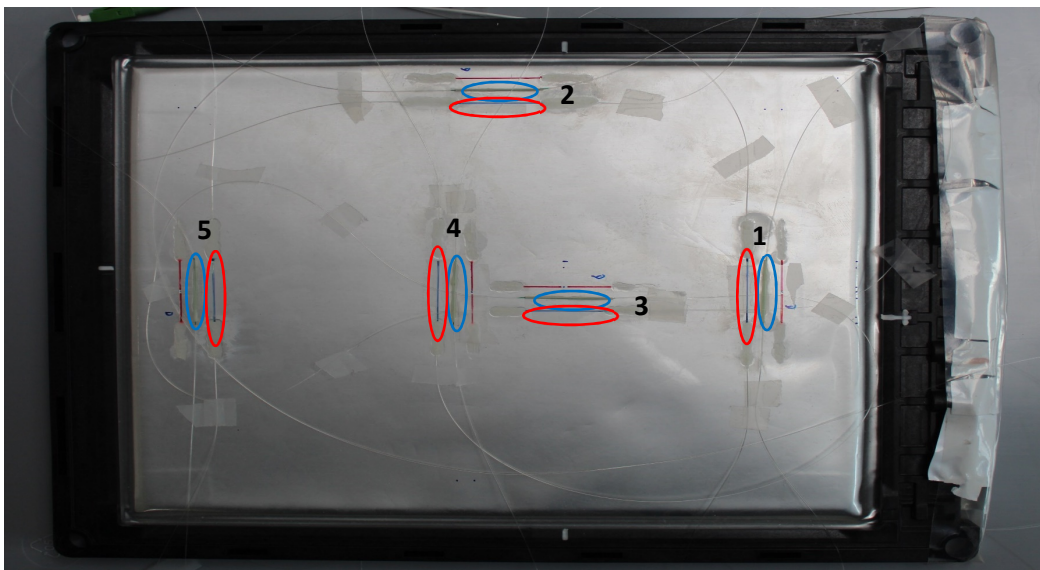
Neben den Zustandsgrößen Spannung und Strom sind die Dehnung und die Temperatur zwei weitere entscheidende Parameter bei der Charakterisierung von Lithiumionenbatterien hinsichtlich ihres Lade-, Gesundheits- und Sicherheitszustandes. Entsprechend der im Kapitel 3 vorgestellten Messverfahren sind vor allem faseroptische Sensorsysteme geeignet, um eine Signalerfassung mit einer hinreichenden Anzahl an Sensorstellen sowie einem darstellbaren Verkabelungsaufwand und ohne einen wesentlichen konstruktiven Eingriff in das Speichergehäuse zu realisieren. Der Technologiestand dieses Sensortyps ist nicht auf dem von elektrischen Messverfahren, da Herstellungs-, Applizier- und Auswerteprozesse nicht vollständig standardisiert sind. Die Einführung der Bragg-Sensorik in die Batteriezustandserkennung und deren Zusammenführung mit den elektrischen erfassten Messdaten ist das übergeordnete Ziel der in diesem Kapitel durchgeführten Experimente.

Im ersten Schritt erfolgt die Auswahl und Beschaffung von fünf kommerziell verfügbaren, hochkapazitiven Pouch-Lithiumionenbatteriezellen, wobei die Untersuchungen jeder Einheit, welche nachfolgend aufgeführt sind, paarweise durchgeführt werden. Für die Oberflächenabmaße der Zellen angepasst werden die Bragg-Gitter als Dehnungs- und Temperatursensorelemente jeweils in einen Glasfaserstrang integriert. Dies geschieht mit dem optischen Sensorverarbeitungsverfahren, das zuvor am



Fraunhofer Heinrich-Hertz-Institut in der Abteilung Faseroptische Sensorsysteme entwickelt wurde [4.1]. Hierbei werden Femtosekundenpulse eines Femtosekundenlasers (Ti:Saphir Tsunami/Spitfire pro, Spectra-Physics, USA) genutzt, um die Gitterpunkte in den Glasfaserkern einzuschreiben, ohne dass vorab die stabilisierende Polymerbeschichtung entfernt werden muss. Die Rohglasfaser wird auf einer dreidimensionalen, computergesteuerten mobilen Fahrbühne (N-565.260 Linear Translation Stage, Physikalische Instrumente, Deutschland) fixiert, welche nacheinander einzeln die vorgegebenen Gitterpositionen anfährt. Bei Erreichen der jeweiligen Stelle wird ein Laserpuls über einer Objektivlinse mit einer numerischen Apertur von 0,6 (LD Plan-Neofluar 40x, Zeiss, Deutschland) in den lichtleitenden Kern der Glasfaser überführt und dabei fokussiert. Mithilfe der automatischen Bilderfassung erkennt das System selbstständig den Fasermittelpunkt; Voraussetzung dafür ist, dass der Lichtleiter eine transparente Beschichtung aufweist. Aufgrund der aus der dreidimensionalen Beweglichkeit der Fahrbühne resultierenden Freiheitsgrade können verschiedene Bragg-Gitterformen wie Phasenverschiebung, Phasenversatz und Apodisierung erzeugt werden, um den unterschiedlichsten Sensoranforderungen gerecht zu werden. Mit der Methode des Punkt-für-Punkt-Schreibens besteht auch die Möglichkeit, eine große Anzahl von Bragg-Sensoren mit unterschiedlichen Reflexionswellenlängen durch Anpassung der Gitterkonstante in eine einzige Glasfaser einzuschreiben. Die Intensität der Bragg-Reflexionen wird durch die Stärke der Materialänderung der einzelnen Gitterpunkte und die Länge des Gitters gesteuert, die durch die Anzahl der eingeschriebenen Punkte und deren Abstand zueinander bestimmt wird. Ersteres wird durch Einstellen der Laserpulsenergie sowie der Pulslänge bestimmt, was mit einem Autokorrelator (Model 109, Spectra-Physics, USA) gemessen wird.

In Abbildung 4.1 ist die Lithiumionenbatteriezelle Li-Tec 40 Ah High Energy, welche beispielsweise im Elektrofahrzeug Smart Fortwo Electric Drive als Traktionszelltyp eingesetzt wurde, mit dem applizierten Feldsensorprofil dargestellt. In den Glasfaserstrang sind jeweils fünf Dehnungs- und fünf Temperaturmessstellen integriert. Die Bereiche mit Bragg-Gittern für die Temperaturüberwachung sind in ein wärmeleitendes Hüllröhrchen eingeschoben, welches auf die Zelloberfläche geklebt ist. Somit sind die Sensorstellen von doppelbrechungsinduzierenden Druckkräften geschützt, aber dennoch beweglich, damit es zu keiner Signalüberlagerung kommt.



**Abbildung 4.1:** Fotografie einer Li-Tec-Pouch-Zelle mit einer Nennspannung von 3,6 V, einer Kapazität von 40 Ah und einer Energiedichte von 144 Wh/kg [4.3]; der Separator besteht aus einer aluminiumoxid- und siliziumoxidbeschichteten Polyethylenschicht. Die Zellchemie wird anodenseitig aus Graphit und kathodenseitig aus Lithiumnickelkobaltmanganoxid im stöchiometrischen Verhältnis NMC:111 gebildet. Die Zustandsfeldmessung wird anhand von fünf Messstellen mit jeweils einem Dehnungssensor (rote Markierung) und einem Temperatursensor (blaue Markierung) umgesetzt.

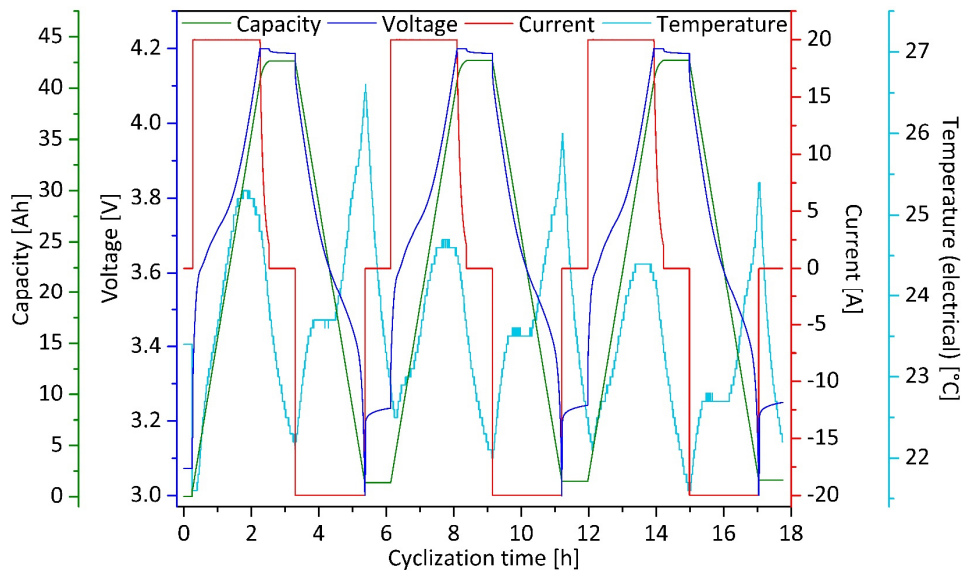


Die Dehnungs-Bragg-Gitter sind mit einem dünnen Film Sekundenkleber auf die Oberfläche fixiert, so dass sowohl eine Volumenausdehnung gemessen wird als auch ein Temperatureinfluss besteht. Aus diesem Grund ist jedem Dehnungssensor ein kompensierender Temperatursensor zugeordnet. Die Applizierung erfolgt bei kleinstem Zellvolumen im entladenen Zustand und bei der niedrigsten zu erwartenden Temperatur während des Zyklisierens, damit durch die Bragg-Gitter auf der Oberfläche nur Ausdehnungen und keine undefinierten Stauchungen gemessen werden. Dieser Zustand in der relativen optischen Messung entspricht einer Dehnung von  $0 \mu\text{m}/\text{m}$  und der jeweils zum diesem Zeitpunkt vorherrschenden Umgebungstemperatur, welche im vorliegenden Experiment  $15^\circ\text{C}$  beträgt. Das Hüllenmaterial der Zelle besteht im Inneren aus einer  $75 \mu\text{m}$  starken Polypropylenschicht (PP), die mit einem Haftvermittler auf die mittige  $40 \mu\text{m}$  starke Aluminiumschicht aufgetragen ist. Die Innenbeschichtung schützt das Aluminium vor der korrosiven Zellchemie, die Metallfolie stellt sicher, dass es zu keinem Feuchtigkeitseintrag kommt. Außenseitig ist eine  $25 \mu\text{m}$  starke Schicht orientiertes Polyamid (OPA) mittels Haftvermittler aufgetragen, welche die Zelle vor externen mechanischen Einwirkungen schützt. Meistens ist das Hüllenmaterial für eine erhöhte Stabilität fernerhin mit einem zusätzlichen Belag aus Polyethylenterephthalat (PET) versehen. Bei der vorliegenden Li-Tec-Zelle ist dieser  $12 \mu\text{m}$  stark [4.2].

Die in die Glasfaser (SM1500(6.4/125), FiberCore, Großbritannien) integrierten Bragg-Gitter liegen im Wellenlängenbereich  $1.525\text{--}1.570 \text{ nm}$  mit einem äquidistanten Wellenlängenabstand. Die zum Ausleuchten verwendete Superlumineszenzdiode (EXS320071, Exalos, Schweiz) hat ihre Zentralwellenlänge bei  $1.550 \text{ nm}$ . Für die Auswertung der Bragg-Reflexionen wird ein Spektrometer (NIRQuest, Ocean Optics, USA) mit einer in der Abteilung Faseroptische Sensorsysteme entwickelten Gauß-Kurvenannäherung genutzt. Die in der Abbildung 4.1 markierte Sensorstelle 1 liegt mittig in der Nähe der Stromableiter, wo sich thermische Effekte besonders stark auf das Signal auswirken. Mithilfe der Sensorstellen 2 und 5 werden Randeffekte untersucht, die aufgrund der dort vorherrschenden strukturellen Inhomogenität für die Alterung relevant sind. An den Sensorstellen 3 und 4 wird die größte Ausdehnung wegen der zentrale Lage erwartet; die Vermessung findet hier sowohl in Längs- als auch in Querrichtung der Zelle statt. Für die Anfangsuntersuchung zur Aufnahme des ladezustandsabhängigen Dehnungsverlaufes wird die Sensorstelle 3 ausgewählt. Die Zelle wird eingangs zur Homogenisierung der Kopplungsstelle 20 Mal mit einer Rate von  $0,5\text{C}$ , was für die betreffende Kapazität einem Lade- und Entladestrom von  $20 \text{ A}$  entspricht, umgeladen. Anschließend werden drei Vollzyklen mit den gleichen Parametern gefahren und es findet einhergehend eine faseroptische Messung der Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur statt, deren Berechnung nach den Formeln 43 und 44 erfolgt. In Abbildung 4.2 sind die drei charakteristischen Vollzyklen der Li-Tec-Zelle dargestellt; das unterdessen faseroptisch aufgenommene Zyklisierbild ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

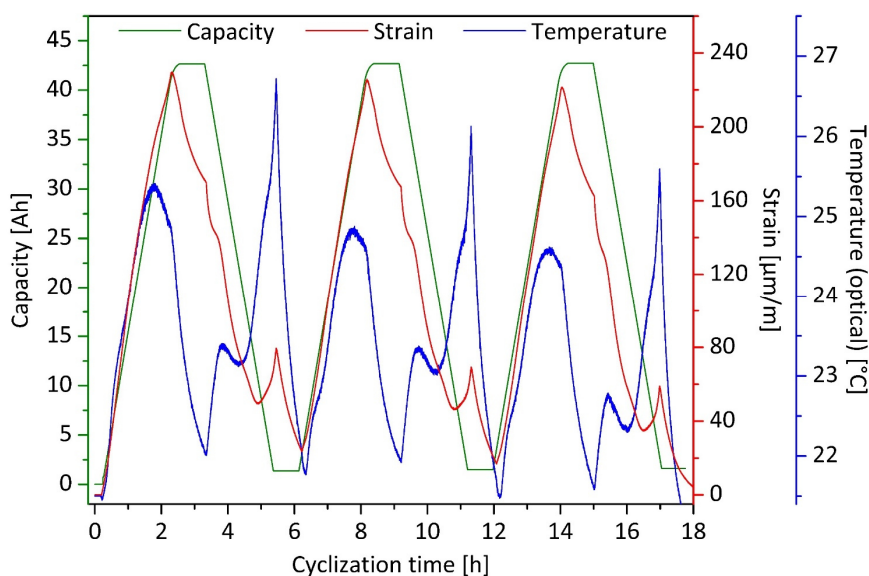
Nach dem Start der Ladung erreicht die Zelle sehr schnell ihre Nennspannung von  $3,6 \text{ V}$ . Bis zur Spannung von  $3,8 \text{ V}$  und einer hinzugeführten Ladungsmenge von zirka  $23 \text{ Ah}$  tritt ein moderater, jedoch mit signifikanten Änderungen versehener Anstieg auf. Bis  $4,2 \text{ V}$  und zirka  $41 \text{ Ah}$  ist das Wachstum linear und erneut deutlich stärker ausgeprägt. Die auf der Zelle elektrisch gemessene Temperatur steigt bis zum Ende der geschilderten Zwischenstufe stark von  $21^\circ\text{C}$  auf  $25^\circ\text{C}$  an und fällt anschließend wieder ab. Beim Umschalten von der CC- auf die CV-Phase verlangsamt sich der Kapazitätsanstieg und der Ladestrom fällt stark ab. Bis zum Erreichen der Ladeschlusskriterien werden in die Zelle knapp  $43 \text{ Ah}$  eingeladen. Während der Ruhephase kommt es zu einer leichten Spannungsrelaxation und die Temperatur sinkt wieder bis auf  $22^\circ\text{C}$ . Mit dem Start der Entladung fällt die Spannung spontan auf  $4,1 \text{ V}$  und sinkt anschließend weiter näherungsweise linear bis auf  $3,8 \text{ V}$ . Unterdessen steigt die Temperatur bis auf  $24^\circ\text{C}$  an, verharrt bei diesem Wert jedoch bis ein Spannungsniveau von  $3,6 \text{ V}$  erreicht ist. Ab  $3,7 \text{ V}$  erfolgt das Absinken der Zellspannung deutlich verlangsamt bis zum Erreichen von  $3,4 \text{ V}$ , von wo

aus ein beinahe unmittelbarer Abfall auf die Entladeschlussspannung von 3,0 V zu verzeichnen ist. Die Temperatur steigt ab 3,6 V erneut sehr stark an. Ab 3,4 V ist eine marginale Abschwächung der Erwärmung bei 26 °C feststellbar, wobei jedoch in der Schlussphase wiederum eine erhöhte Änderungsrate eintritt und letztendlich 27 °C erreicht werden. Im Verlauf der drei Zyklen ändern sich die Temperaturabsolutwerte entsprechend der vorherrschenden Umgebungstemperatur; die Zyklierung fand nicht unter klimatisierten Bedingungen statt.



**Abbildung 4.2:** Elektrisches Zyklisierprofilbild der Li-Tec-Zelle mit den Zustandsgrößen Kapazität, Spannung, Strom und elektrisch erfasster Temperatur; bis zum Erreichen einer Spannung von 4,2 V wird mit einem konstanten Strom von 20 A geladen (CC). Danach erfolgt eine Umstellung des Ladeverfahrens auf eine konstante Spannung bis zum Abfall des Stroms auf 2,0 A (CV), woraufhin sich eine Pause von 45 min anschließt. Die Entladung erfolgt mit 20 A bis zum Erreichen von 3,0 V.

Die optische gemessene Temperatur stimmt im Wesentlichen mit der elektrischen überein, es wird aber ein höheres Auflösungsvermögen als 0,1 K erreicht. Hierdurch können charakteristische Bereiche deutlicher herausgestellt werden.



**Abbildung 4.3:** Optisches Zyklisierprofilbild der Li-Tec-Zelle mit den Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur; zur Orientierung ist der Kapazitätsverlauf aus Abbildung 4.2 mit aufgetragen. Die maximale Dehnung beträgt zirka 230 µm/m.

In der Anfangsphase des Ladens bis zirka 7 Ah steigt die Temperatur merklich schneller als im Bereich bis 12 Ah. Anschließend, ab einer Spannung von 3,4 V, wird die wieder eine ähnliche Änderungsrate wie zu Beginn erreicht. Fernerhin ist deutlich erkennbar, dass es während des Entladens zwischen 30 Ah und 20 Ah beziehungsweise 3,8 V bis 3,6 V zu einem sehr markanten Abkühlen der Zelle kommt. Auch das Dehnungsprofil liefert einen sehr charakteristischen Verlauf. Bis 7 Ah verläuft die Volumenexpansion etwas langsamer als bis 15 Ah. Bis 25 Ah ist wiederum ein stärkerer Anstieg feststellbar, der sich ab 30 Ah und nochmal deutlich stärker ab 35 Ah abschwächt. Erst zwischen 40 Ah und 43 Ah tritt wiederum eine intensivere Expansion ein. Interessanterweise wird das Maximum bei zirka 225  $\mu\text{m}/\text{m}$  genau beim Umstellen der Ladephasen von CC auf CV erreicht. Der sich anschließend unmittelbar abzeichnende Abfall lässt auf eine reversible Lithiummetallisierung rückschließen. Während der Ruhephase schrumpft die Zelle zunächst stärker, jedoch zunehmend logarithmisch. Mit dem Einsetzen der Entladung kommt es wiederum zu einem signifikanten Abfall bis 35 Ah. Am Umkehrpunkt der Temperatur ist der Dehnungsabfall zwischenzeitlich gering und bis zum darauffolgenden Umkehrpunkt wiederum sehr stark. Anschließend verlangsamt sich die Volumenkompression erneut, bis es ab 7 Ah zu einer vorübergehenden, temperaturbedingten Expansion kommt.

Aufgrund der bereits durchgeführten Temperaturkompensation des Dehnungssignals zeigt dieses einen deutlich reproduzierbareren Verlauf. Nicht berücksichtigt ist dabei die temperaturbedingte Volumenausdehnung der Batteriezelle, die sich gerade zum Ende der Entladung dominant auswirkt. Für eine präzise Ladezustandserfassung sollte demnach eingangs eine Kalibrierung mit verschiedenen Temperaturstufen durchgeführt werden. Da sich auch der Ladezustand auf das thermische Materialverhalten auswirkt, wäre eine Startcharakterisierung bei den SOC 0%, 50% und 100% zweckdienlich, sodass eine ladezustandsabhängige thermische Ausdehnungsrate im Auswertesystem hinterlegt werden kann. Sowohl im Dehnungs- als auch im Temperatursignal, vor allem im faseroptischen, sind eine Vielzahl an messtechnisch relevanten Bereichen enthalten, an denen eine Zustandsanalyse erfolgen kann.

Besonders die Rate und Änderung von Steigungen, Umkehrpunkte, endotherme und exotherme Prozesse sowie Absolutwerte liefern, unter Einbezug des Spannungsverlaufes, wichtige Erkenntnisse zur Bestimmung des Ladezustandes. Wird dieser zuverlässig erkannt, besteht die Möglichkeit durch die Identifizierung einer Verschiebung der jeweiligen Bereiche auch auf einzelne Degradationsprozesse zu schließen und eine Trennung von anoden- und kathodenseitigen Vorgängen vorzunehmen. Wie in Kapitel 3 erörtert sollte für alle Analysen die aktuelle Zellkapazität als Basisgröße verwendet werden und entsprechend eine inkrementeller Bezug zur Spannung, Dehnung und Temperatur hergestellt werden. Die dazugehörigen Untersuchungen werden derzeit in der Abteilung Faseroptischen Sensorsysteme durchgeführt.

Der Produktnachfolger der Li-Tec-Zelle ist die bereits von Litarion hergestellte Litacell LC-44, deren Zyklisierungsprofil nachfolgend vorgestellt wird. In Abbildung 4.4 ist die mit den faseroptischen Sensoren versehene Zelle dargestellt. Wie zuvor sind wieder fünf Messstellen im Stromableiterbereich, am Zellrand sowie in zentraler Läng- und Querlage mit jeweils einem Dehnungs- und einem Temperatursensorelement positioniert.

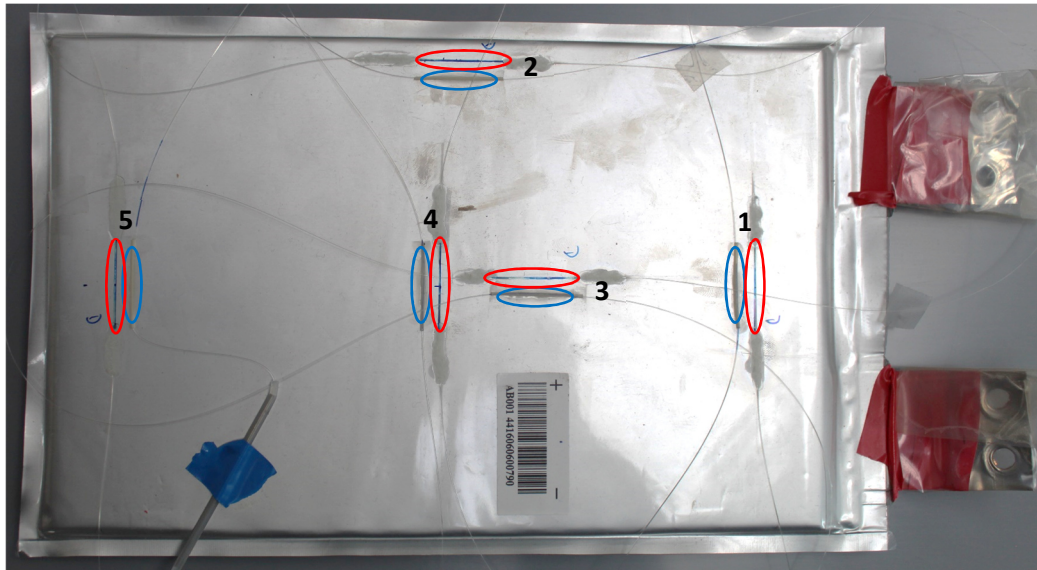


Abbildung 4.4: Fotografie einer Litarion-Pouch-Zelle mit einer Nennspannung von 3,65 V, einer Kapazität von 44 Ah und einer Energiedichte von 165 Wh/kg [4.4]; der Separator besteht aus einer aluminiumoxid- und siliziumoxidbeschichteten Polyethylenschicht. Die Zellchemie wird anodenseitig aus Graphit und kathodenseitig aus Lithiumnickelkobaltmanganoxid im stöchiometrischen Verhältnis NCM:111 gebildet. Die Zustandsfeldmessung wird anhand von fünf Messstellen mit jeweils einem Dehnungssensor (rote Markierung) und einem Temperatursensor (blaue Markierung) umgesetzt.

Die elektrische und optische Anfangscharakterisierung der Litarion-Zelle wird anhand der Messstelle 3 mit einer Lade- und Entladerate von 0,45C durchgeführt. Das Spannungsfenster liegt unverändert zwischen 3,0 V und 4,2 V. Aufgrund der technologischen Verwandtschaft zur Li-Tec-Zelle ist das in Abbildung 4.5 dargestellte elektrische Profil quasi formgleich. Lediglich in den markanten Übergangspunkten bei der Änderung der Spannungsanstiegs- beziehungsweise Spannungsabfallraten sind bei detaillierter Betrachtung Unterschiede erkennbar.

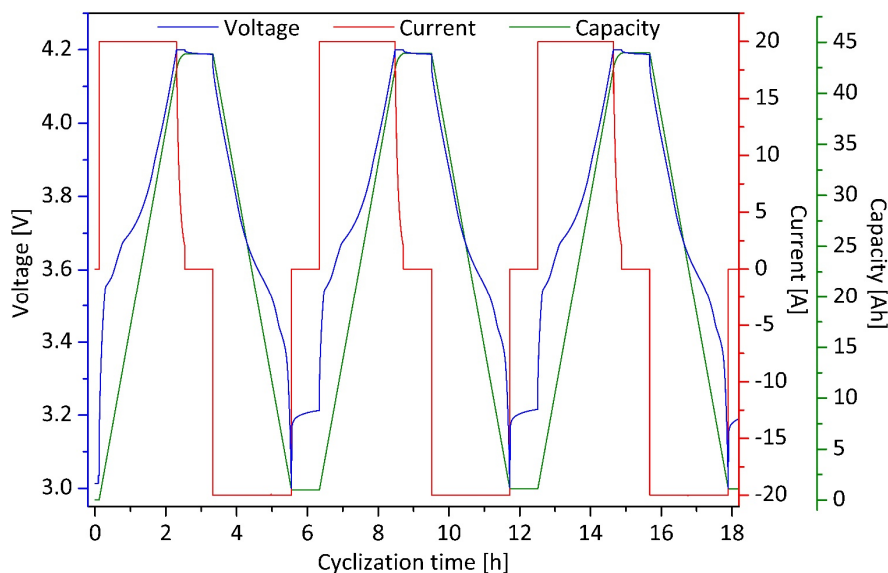
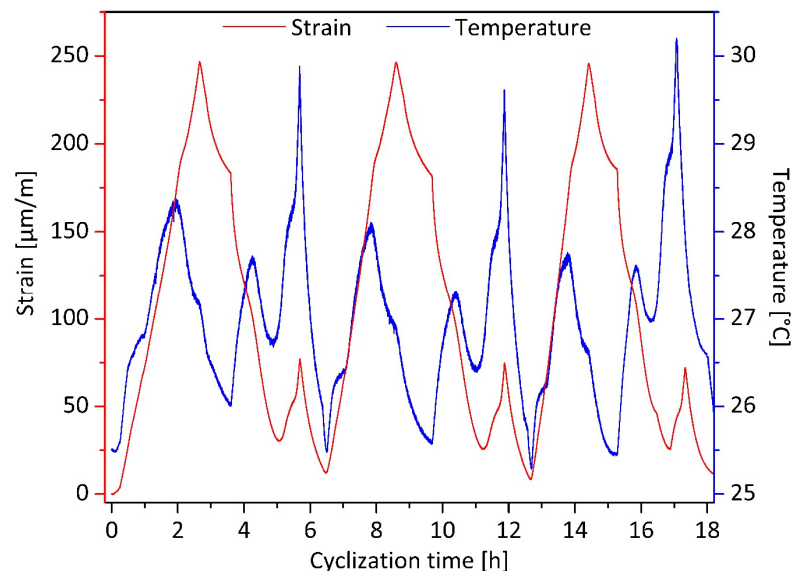


Abbildung 4.5: Elektrisches Zyklisierprofilbild der Litarion-Zelle mit den Zustandsgrößen Spannung, Strom und Kapazität; bis zum Erreichen einer Spannung von 4,2 V wird mit einem konstanten Strom von 20 A geladen (CC). Danach erfolgt eine Umstellung des Ladeverfahrens auf eine konstante Spannung bis zum Abfall des Stroms auf 2,0 A (CV), woraufhin sich eine Pause von 45 min anschließt. Die Entladung erfolgt konstant mit 20 A (CC) bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung von 3,0 V. In der Pausenzeit relaxiert die Zellspannung wieder auf einen Wert von zirka 3,2 V.

Kurz nach dem Start der Ladung springt der Spannungswert von 3,0 V auf 3,55 V. An diesem Punkt schwächt sich der Anstieg sehr stark ab und verstärkt sich anschließend wieder. Bei etwa 3,68 V tritt ein vergleichbarer Effekt auf. Die beiden Bereiche sind weitaus deutlicher ausgeprägt als bei der Li-Tec-Zelle. Auch auf der Entladeflanke, ungefähr bei 3,42 V kurz vor dem Erreichen der festgelegten Entladeschlusskriterien, ist ein zusätzlicher Knick im Verlauf feststellbar, der auf eine Änderung im Umladungsverhalten der Lithiumionen an den Aktivmaterialien zurückzuführen ist.

Das optische Zyklisierprofil mit den Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur ist in Abbildung 4.6 aufgezeigt. Wie anhand der Auswertung des Zellspannungsverlaufs zu erwarten ist die grobe Formgestalt der Kurven mit denen der Li-Tec-Zelle vergleichbar. Die maximale Ausdehnung ist um knapp 20  $\mu\text{m}/\text{m}$  größer und bestimmte Übergangspunkte sind deutlicher erkennbar beziehungsweise verschoben. Beispielsweise sind die zu Beginn der Ladung nach zirka 30 Minuten auftretenden Abnahmen des Dehnungs- und Temperaturanstieges sowie die nach weiteren 30 Minuten erneut einsetzenden Beschleunigungen eindeutiger ausgeprägt. Außerdem ist der am Umkehrpunkt der Temperatur nach zwei Stunden einsetzende Knick im Spannungsverlauf von größerer Signifikanz. Das Maximum der Volumenexpansion tritt erneut beim Übergang der CC- in die CV-Phase auf. Der Temperaturabfall wird an dieser Stelle kurzzeitig verzögert und beschleunigt sich erst wieder in der Ruhephase.



**Abbildung 4.6:** Optisches Zyklisierprofilbild der Litarion-Zelle mit den Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur; die maximal aufgenommene Dehnung beträgt ungefähr 250  $\mu\text{m}/\text{m}$ .

Nach dem Einsetzen der Entladung erfolgt eine Verkleinerung des Zellvolumens. In Abbildung 4.3 ist kurz darauf eine vorübergehende Verlangsamung des Schrumpfens erkennbar, welche bei der Litarion-Zelle deutlich später stattfindet und sich über einen längeren Zeitabschnitt hinzieht. Der an dieser Stelle eingeleitete Umkehrpunkt beim Temperaturanstieg ist sehr markant. Die zwischenzeitliche Erwärmung beträgt beinahe 1 K. Darüber hinaus ist in der Schlussphase der Entladung die kurzzeitige Verzögerung während der signifikanten Erwärmung der Zelle von höherer Ausprägung, was sich auch auf das Dehnungssignal auswirkt. Aufgrund des starken, klaren und spezifischen Profilbildes der Litarion-Zelle finden momentan in der Abteilung Faseroptische Sensorsysteme Zyklisierparameterstudien bei verschiedenen Umladeraten und Umgebungstemperaturen statt, um im Detail die geschilderten charakteristischen Bereiche und deren Veränderung zu untersuchen.

Hinsichtlich der Bauform und Zellchemie ähnliche Zellen werden auch durch die Firma Leclanché hergestellt. Zum Zeitpunkt des Untersuchungsbeginns war das aktuelle Modell LecCell G/NMC 43Ah. Die



sensorisch ausgestattete Batteriezelle mit unveränderter Messstellenbelegung ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

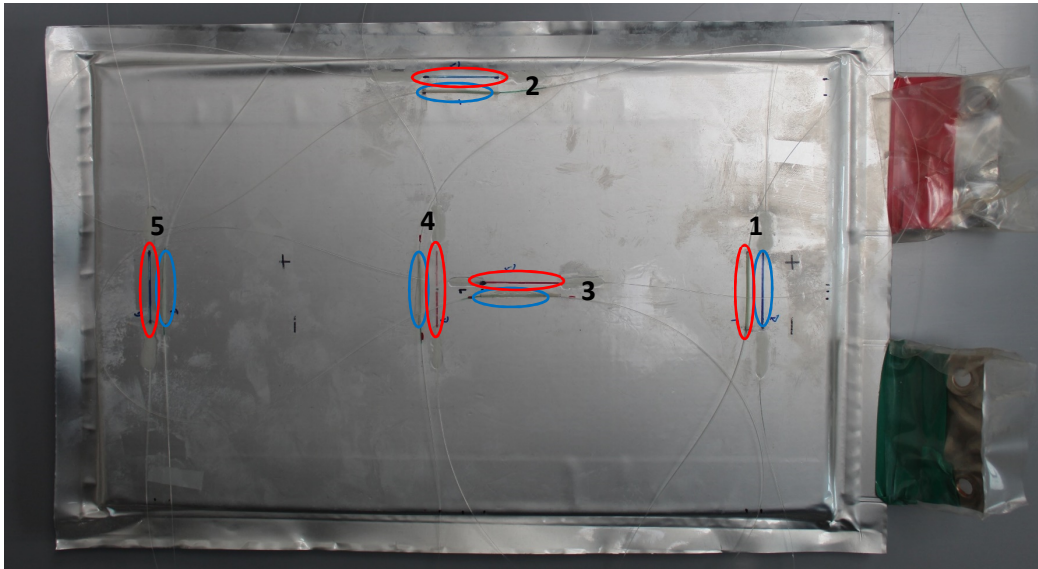


Abbildung 4.7: Fotografie einer Leclanché-MNC-Pouch-Zelle mit einer Nennspannung von 3,65 V, einer Kapazität von 43 Ah und einer Energiedichte von 160 Wh/kg [4.5]; die Zellchemie wird anodenseitig aus Graphit und kathodenseitig aus Lithiumnickelkobaltmanganoxid im stöchiometrischen Verhältnis NCM:111 gebildet. Die Zustandsfeldmessung wird anhand von fünf Messstellen mit jeweils einem Dehnungssensor (rote Markierung) und einem Temperatursensor (blaue Markierung) umgesetzt.

Die Zyklisierung der Zelle erfolgt mit einer Umladerate von 0,47C, wobei wiederum auf die Messstelle 3 für die optische Angangscharakterisierung zurückgegriffen wird. Wegen der Übereinstimmung im Aufbau ist beim elektrischen Zyklisierprofil mit keinen bedeutsamen Unterschieden gegenüber der Li-Tec- oder der Litarion-Zelle zu rechnen. In Abbildung 4.8 sind die Verläufe der Spannung, des Stroms und der Kapazität dargestellt.

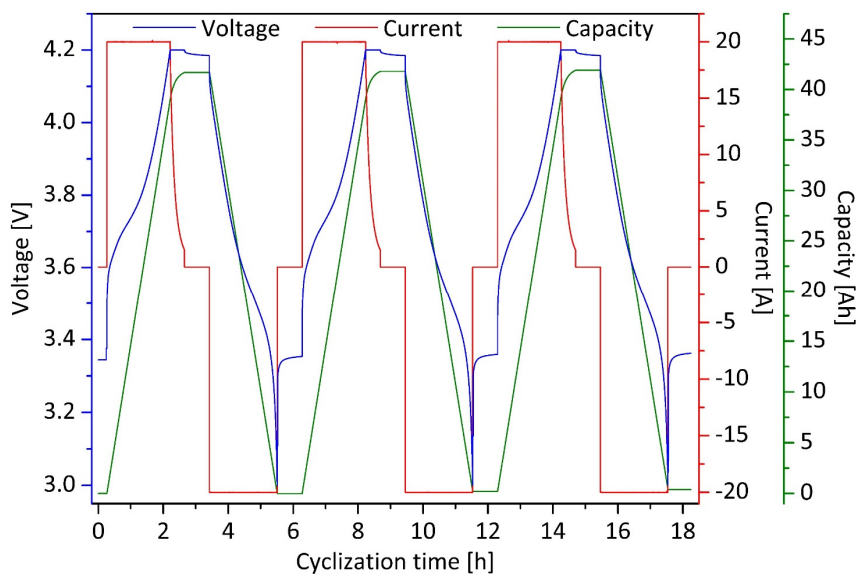
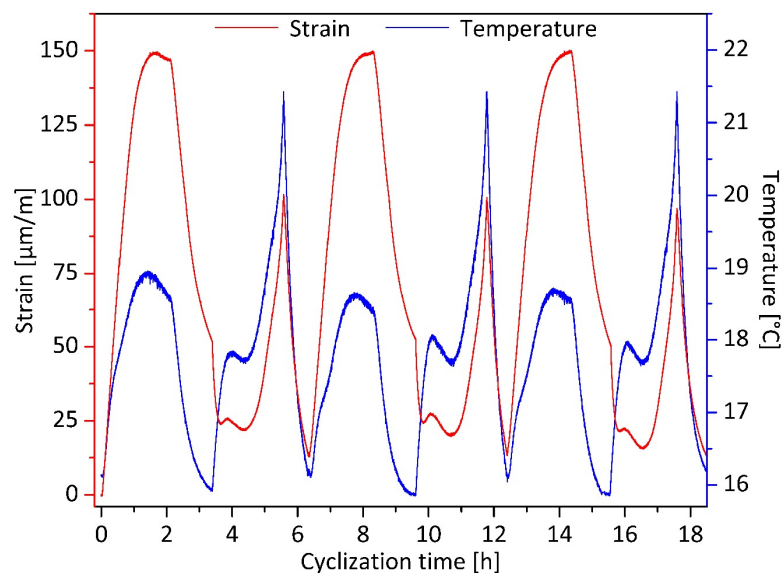


Abbildung 4.8: Elektrisches Zyklisierprofilbild der Leclanché-MNC-Zelle mit den Zustandsgrößen Spannung, Strom und Kapazität; bis zum Erreichen einer Spannung von 4,2 V wird mit einem konstanten Strom von 20 A geladen (CC). Danach erfolgt eine Umstellung des Ladeverfahrens auf eine konstante Spannung bis zum Abfall des Stroms auf 2,0 A (CV), woraufhin sich eine Pause von 45 min anschließt. Die Entladung erfolgt konstant mit 20 A (CC) bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung von 3,0 V. In der Pausenzeit relaxiert die Zellspannung wieder auf einen Wert von zirka 3,3 V.

Die Ladeschluss- und die Entladeschlussspannung liegt bei 4,2 V beziehungsweise 3,0 V. Das aufgezeichnete Spannungsprofil ähnelt weitestgehend dem der Li-Tec-Zelle. In der Ladephase tritt sowohl bei 3,6 V als auch bei 3,7 V die charakteristische Reduzierung des Spannungsanstieges auf, wobei letzteres gegenüber der Li-Tec-Zelle um zirka 0,02 V vorzeitig eintritt. Auffällig ist, dass die CV-Phase länger andauert, ehe das Abschaltkriterium erreicht ist. Bei der angesetzten Laderate beträgt die tatsächlich gemessene Kapazität ungefähr 42 Ah. In der Entladeflanke sind keine spezifischen Auffälligkeiten erkennbar.

Das dazugehörige optische Profilbild ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Die beiden gemessenen Verläufe sind insofern bemerkenswert, dass das Temperatursignal quasi mit dem der Li-Tec-Zelle identisch ist, jedoch das Dehnungsprofil eine völlig andere Gestalt aufweist. Mit dem Start der Ladung expandiert sich die Zelle bis etwa 112  $\mu\text{m}/\text{m}$  näherungsweise mit unveränderlicher Rate. Auch im Bereich nach ungefähr 15 Minuten, in welchem die Erwärmung verzögert abläuft, ist keine Abweichung feststellbar. Erst bei der Annäherung an die Ladeschlussspannung sinkt der Dehnungsanstieg, was ein gegenüber den vorherigen Betrachtungen gegensätzliches Verhalten darstellt. Während im ersten Zyklus die maximale Ausdehnung bei der Umstellung von der CC- auf die CV-Phase auftritt, steigt diese in den beiden anderen aufgenommenen Zyklen bis zum Ladungsende mit geringer Geschwindigkeit weiter an, wobei jedoch dort der Temperaturabfall weniger stark ausgeprägt ist, was sich kompensatorisch auswirkt.



**Abbildung 4.9: Optisches Zyklisierprofilbild der Leclanché-NMC-Zelle mit den Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur; die maximal aufgenommene Dehnung beträgt ungefähr 150  $\mu\text{m}/\text{m}$ .**

Der Maximalwert der Dehnung erreicht lediglich 150  $\mu\text{m}/\text{m}$ . Da dieser große Unterschied nicht alleinig vom etwaigen Ausbleiben einer vorübergehenden Lithiummetallisierung der Anode bewirkt werden kann, ist daher von einer strukturellen Verschiedenheit, beispielsweise im Kapazitätsverhältnis zwischen den beiden Elektroden oder anderen Partikel- oder Bindematerialeigenschaften, auszugehen. Weder die Zellabmaße, einschließlich der Dicke, noch das elektrische Verhalten liefern einen Aufschluss über die festgestellte Abweichung. In der Ruhephase kommt es zu einem maßgeblichen Schrumpfen bis auf 50  $\mu\text{m}/\text{m}$ .

Mit dem Einsetzen der Entladung sinkt die Dehnung um weitere 25  $\mu\text{m}/\text{m}$ . Im Anschluss ab Experimentstunde 3 folgt das Signal bis zum Entladeschluss jedoch exakt dem aufgezeichneten Temperaturverlauf. Somit ist offensichtlich, dass die Leclanché-NMC-Zelle nur in einem sehr geringen Maß ein

temperaturunabhängiges Dehnungsprofil aufweist. Die entsprechende Zustandsvariable eignet sich daher nicht für eine zuverlässige Bewertung des Ladezustandes.

Der Hersteller Leclanché fertigt außerdem Lithiumionenbatteriezellen mit dem Anodenmaterial Lithiumtitanat, mit welchem sehr hohe Ströme und Zyklenzahlen erreicht werden, die Energiedichte wegen des hohen Potenzialniveaus der Anode aber gering ist. Das hier untersuchte Produkt, welches in Abbildung 4.10 mit messtechnischer Ausstattung dargestellt ist, ist die LecCell LT 30Ah. Die Messstellenpositionierung erfolgt einheitlich zu den vorab analysierten Zellen.

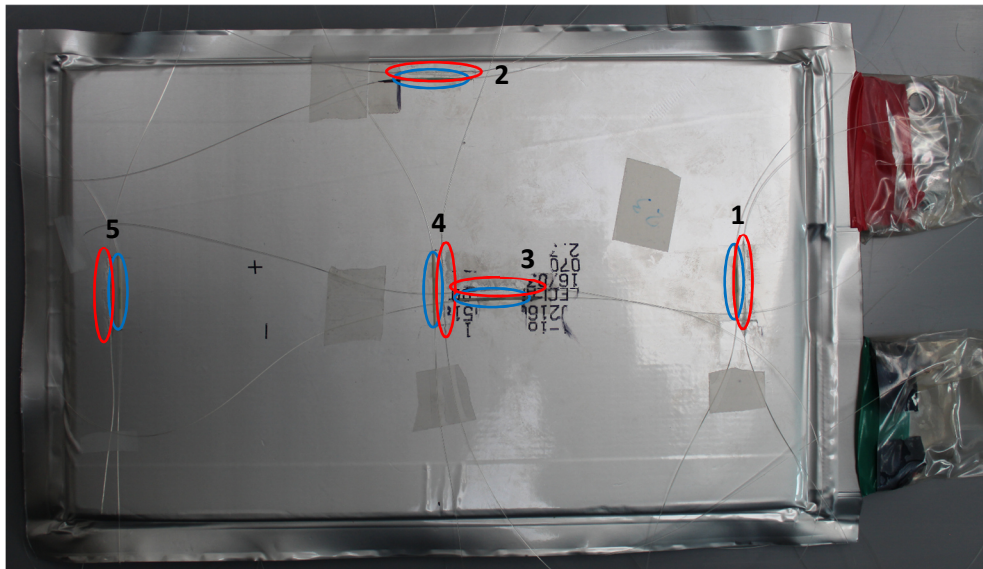
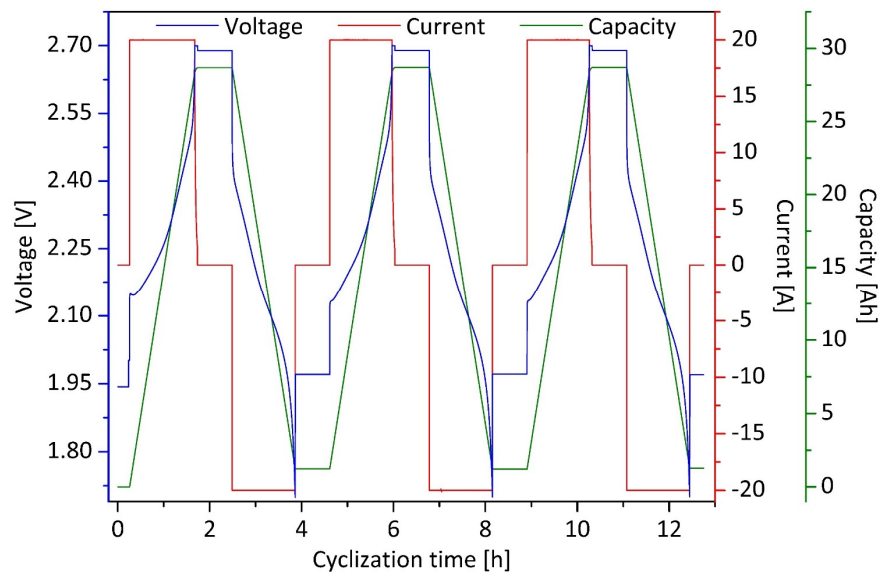


Abbildung 4.10: Fotografie einer Leclanché-LTO-Pouch-Zelle mit einer Nennspannung von 2,3 V, einer Kapazität von 30 Ah und einer Energiedichte von 70 Wh/kg [4.6]; die Zellchemie wird anodenseitig aus Lithiumtitanat und kathodenseitig aus Lithiumnickelkobaltmanganoxid im stöchiometrischen Verhältnis NCM:111 gebildet. Die Zustandsfeldmessung wird anhand von fünf Messstellen mit jeweils einem Dehnungssensor (rote Markierung) und einem Temperatursensor (blaue Markierung) umgesetzt.

Die elektrische Charakterisierung wird mit einer Umladerate von 0,67C in einem Spannungsfenster von 1,7 V bis 2,7 V durchgeführt, wodurch sich eine Zellkapazität von zirka 28 Ah eingestellt. Das Profilbild ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Im relaxierten Zustand beträgt die Spannung ungefähr 2,0 V. Beim Start der Ladung steigt diese unmittelbar auf 2,14 V an und wächst anschließend weiter in einem exponentiellen Verlauf bis etwa 2,54 V. An diesem Punkt tritt ein deutlicher Sprung direkt zur Ladeschlussspannung auf.

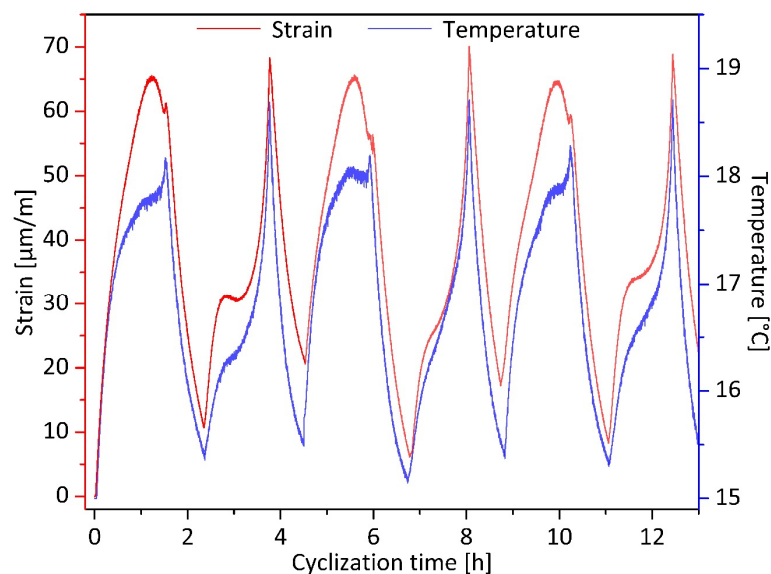
Die darauffolgende CV-Phase ist nur sehr kurz, sodass sich die Pause direkt anschließt. Nach dem Einsetzen der Entladung fällt die Spannung justament auf zirka 2,42 V. Im Bereich bis 2,32 V ist ein geringerer Abfall feststellbar als anschließend bis 2,24 V. Im letzten Abschnitt bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung zeichnet sich der übliche S-Kurvenverlauf ab. Die Spannungsrelaxation tritt unverzüglich ein und bleibt danach bis zur erneuten Ladung unverändert.





**Abbildung 4.11:** Elektrisches Zyklisierprofilbild der Leclanché-LTO-Zelle mit den Zustandsgrößen Spannung, Strom und Kapazität; bis zum Erreichen einer Spannung von 2,7 V wird mit einem konstanten Strom von 20 A geladen (CC). Danach erfolgt eine Umstellung des Ladeverfahrens auf eine konstante Spannung bis zum Abfall des Stroms auf 2,0 A (CV), woraufhin sich eine Pause von 45 min anschließt. Die Entladung erfolgt konstant mit 20 A (CC) bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung von 1,7 V. In der Pausenzeit relaxiert die Zellspannung wieder auf einen Wert von zirka 2,0 V.

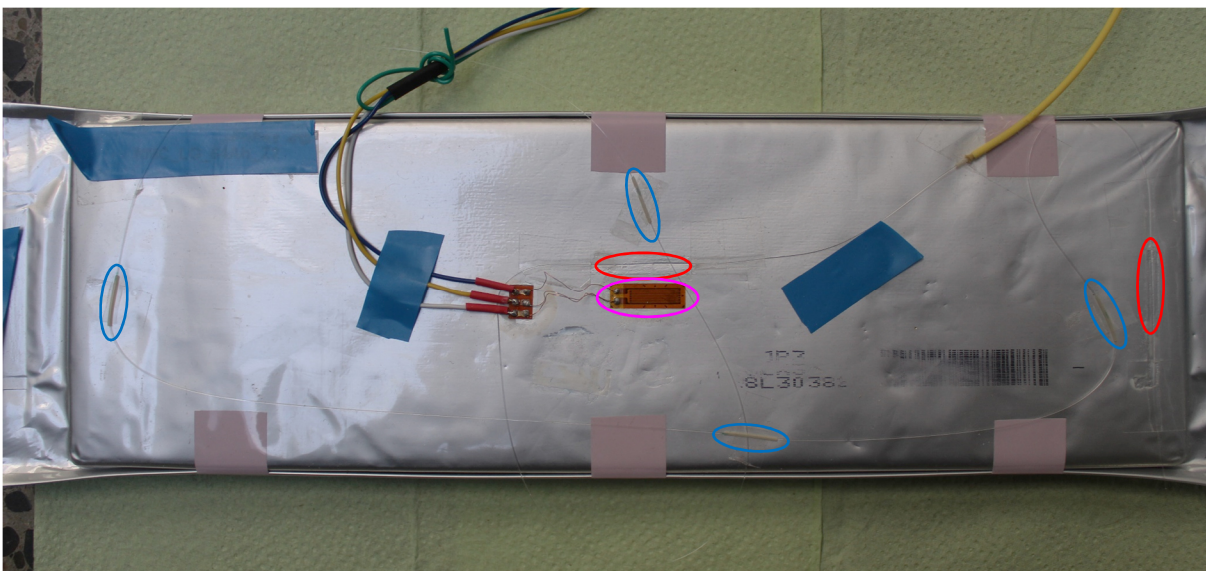
In Abbildung 4.12 sind das optische Dehnungs- und Temperaturprofilbild dargestellt. Da Lithiumtitanat quasi keine Volumenausdehnung bei der Lithiierung zeigt, das Anodenaktivmaterial jedoch, zumindest bei den Li-Tec- und Litarion-Zellen, dominant auf das extern ermittelbare Verhalten wirkt, ist von keiner zuverlässigen zustandsabhängigen Signalgebung auszugehen. Nach dem Ladestart steigen sowohl Dehnung als auch Temperatur kontinuierlich mit leicht abnehmender Änderungsrate an. Ab einer Experimentzeit von 45 Minuten verringert sich die Zellerwärmung deutlich und nach 60 Minuten ist vorübergehend quasi kein Anstieg mehr zu verzeichnen. An dieser Stelle tritt ein Umkehrpunkt im Dehnungssignal auf und die Zelle beginnt zu schrumpfen. Dieser Verlauf wird kurzzeitig während des großen Spannungssprungs am Ende der CC-Ladephase unterbrochen. Es kommt dabei zu einer markanten Erwärmung, die sich auch auf das Zellvolumen auswirkt.



**Abbildung 4.12:** Optisches Zyklisierprofilbild der Leclanché-LTO-Zelle mit den Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur; die maximal aufgenommene Dehnung beträgt ungefähr 70 µm/m.

In der anschließenden Pause nehmen Temperatur und Volumen einhergehend stark ab. Mit dem Einsetzen der Entladung ist wieder ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen. Ab Experimentstunde 2 verlangsamt sich die Erwärmung wesentlich, wobei im ersten Zyklus sogar ein kurzzeitiges Schrumpfen der Zellen festgestellt wird. Am Ende der Entladung kommt es abermals zu dem charakteristischen exponentiellen Temperaturanstieg, der auch eine thermisch bedingte Materialexpansion verursacht. Da dieses Verhalten in gleicher Weise bei bisher allen untersuchten Zellen detektiert wird, ist von einem kathodenseitigen Effekt auszugehen, der dann eintritt, wenn die Wirtsstruktur bereits einen sehr hohen Lithiierungsgrad aufweist. Da das Maximum der Volumenexpansion mit  $70 \mu\text{m/m}$  mit dem signifikanten Temperaturanstieg am Zyklusende zusammenfällt, ist die Dominanz der Temperatur auf das Dehnungssignal offensichtlich. Auch bei diesem Zelltyp ist daher diese Zustandsvariable nicht für eine Zellcharakterisierung zweckdienlich.

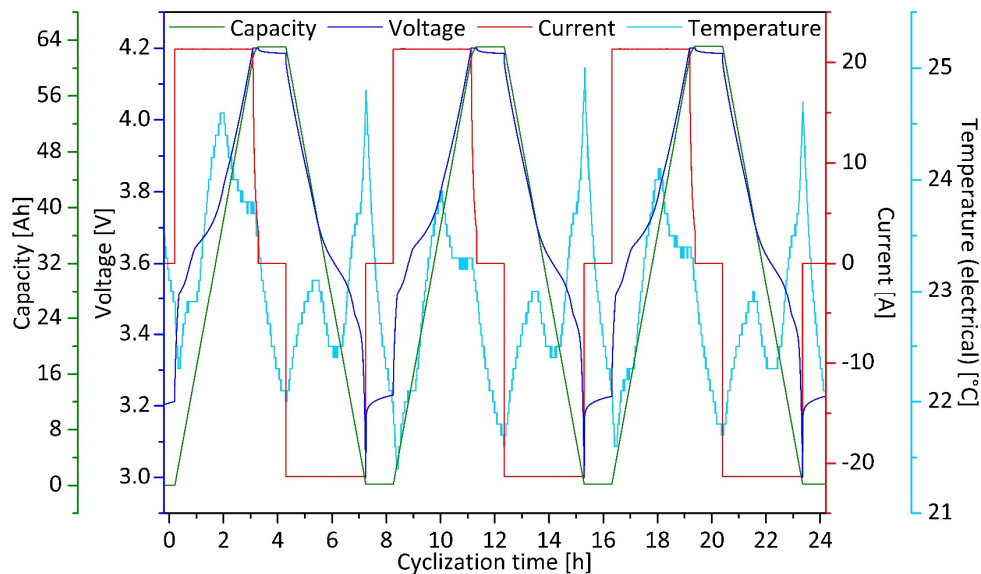
Um die von den Li-Tec- und Litarion-Zellen erhaltenen Messwerte zu validieren, wird ein weiterer Zelltyp mit ähnlicher Zellchemie, aber anderer Stromableiterpositionierung analysiert. Die in Abbildung 4.13 gezeigte Batteriezelle LG Chem E63 wird für verschiedene Elektrofahrzeuge als Traktionszelle eingesetzt und repräsentiert eine technologische Weiterentwicklung gegenüber der Litarion-Zelle von etwa drei Jahren. Die Bauform ist rechteckiger und die Ableiter an der gegenüberliegenden Seite positioniert, was sich positiv auf die Stromverteilung auswirkt, aber im Gegenzug den konstruktiven Aufwand bei der Modulfertigung erhöht. Sowohl in der Zellmitte in Längsrichtung als auch an der Anode sind jeweils ein optischer Dehnungssensor mitsamt der Temperaturkompensationsmessstelle angeordnet. Zusätzlich existieren ein Temperatursensor im Randbereich und einer an der Kathode. Fernerhin ist die Oberfläche mittig mit einem elektrischen Dehnungsmessstreifen (CEA-06-500UW-350, Me-Meßsysteme, Deutschland) ausgestattet, mit welchem eine Vergleichsmessung zur Faseroptik bewerkstelligt werden soll.



**Abbildung 4.13:** Fotografie einer LG-Pouch-Zelle mit einer Nennspannung von 3,6 V, einer Kapazität von 64 Ah und einer Energiedichte von 245 Wh/kg [4.7]; die Zellchemie wird anodenseitig aus Graphit und kathodenseitig aus Lithiumnickelkobaltmanganoxid im stöchiometrischen Verhältnis NCM:523 gebildet. Die Zustandsfeldmessung wird anhand von vier Messstellen umgesetzt. Mittig sind ein optischer Dehnungs- (rote Markierung), ein Temperatursensor (blaue Markierung) sowie ein elektrischer Dehnungsmessstreifen (magenta Markierung), anodenseitig ein Dehnungs- und ein Temperatursensor, kathodenseitig ein Temperatursensor und im Randbereich ein weiterer Temperatursensor positioniert.

Eine Zyklisierung ist im Spannungsfenster von 2,5 V bis 4,2 V möglich, wobei für die nachfolgend beschriebene Untersuchung eine angehobene Entladeschlussspannung von 3,0 V gewählt ist. Bei einer

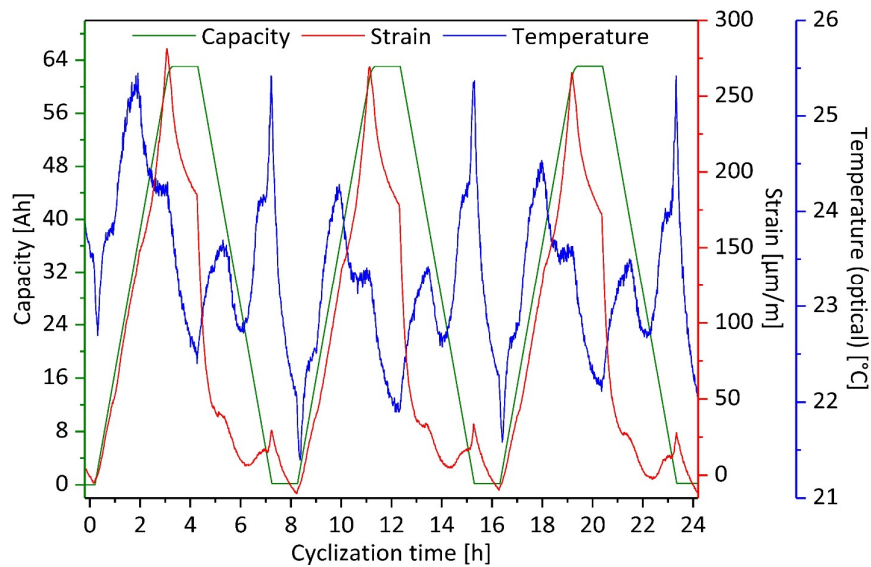
Umladerate von 0,33C beträgt dabei die ermittelte Entladekapazität 63 Ah. In Abbildung 4.14 ist das elektrische Zyklierprofilbild dargestellt.



**Abbildung 4.14:** Elektrisches Zyklierprofilbild der LG-Zelle mit den Zustandsgrößen Kapazität, Spannung, Strom und elektrisch erfasster Temperatur; bis zum Erreichen einer Spannung von 4,2 V wird mit einem konstanten Strom von 21,3 A geladen (CC). Danach erfolgt eine Umstellung des Ladeverfahrens auf eine konstante Spannung bis zum Abfall des Stroms auf 3,2 A (CV), woraufhin sich eine Pause von 60 min anschließt. Die Entladung erfolgt konstant mit 21,3 A (CC) bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung von 3,0 V. In der Pausenzeit relaxiert die Zellspannung wieder auf einen Wert von zirka 3,25 V.

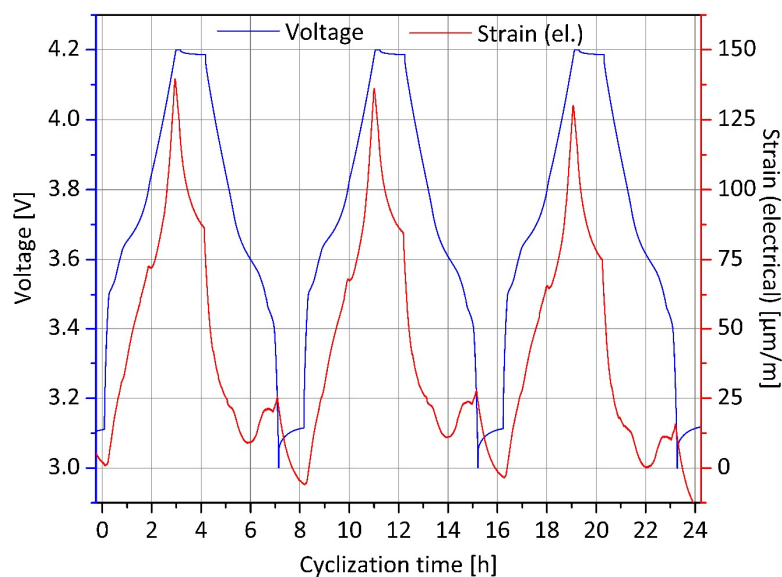
Der detektierte Spannungsverlauf weist eine erstaunliche Ähnlichkeit mit der Litarion-Zelle auf, lediglich das Spannungsniveau an markanten Punkten ist leicht verschoben. Mit dem Start der Ladung steigt die Zellspannung rasch von 3,25 V auf zirka 3,52 V. An dieser Stelle und nochmals bei 3,66 V sind deutliche Absenkungen des Anstiegs feststellbar. Ab 3,72 V erfolgt eine starke Spannungserhöhung, die im Bereich 3,85 V bis 3,98 V leicht gemindert ist. Nach dem ersten Spannungsknick zeigt das elektrisch erfasste Temperatursignal einen vorübergehenden Stopp der Erwärmung, die sich jedoch mit dem Erreichen des Spannungswertes 3,66 V wieder beschleunigt. Die Temperaturspitze während der Ladung tritt bereits bei etwa 3,85 V auf. Nach der CC-Phase schließt sich eine sehr kurze CV-Phase an. Im Anschluss an die Pause fällt die Zellspannung mit einsetzendem Entladestrom linear bis auf 3,85 V. Bis zu einem Wert von 3,78 V ist das Absinken geringfügig verlangsamt. Ab 3,70 V beginnt der S-förmige Spannungsabfall, wo auch ein lokales Temperaturmaximum zu verzeichnen ist. Das anschließende lokale Temperaturminimum wird bei einer Spannung von 3,59 V erreicht. Bei den Zellspannungswerten von 3,52 V und 3,45 V sind weitere Knickpunkte im Verlauf feststellbar. In Lade- und Entladerichtung sind markante Punkte mitunter hinsichtlich ihres elektrischen Potentials verschoben, da zellinterne Über- und Unterspannungen infolge von Diffusionsprozessen auftreten. Ab Entladungsende kommt es wiederum zu einer starken Erwärmung, die kurzzeitig im Bereich des letztgenannten Spannungsknickes unterbrochen wird.

Das einhergehende optische Profilbild ist in Abbildung 4.15 aufgeführt. Trotz der spezifischen Eigenheiten ist der dargestellte Dehnungsverlauf vergleichbar mit denen der Li-Tec- und Litarion-Zelle. Aufgrund des über die drei Zyklen gezeigten leicht abnehmenden Temperaturniveaus ist auch die maximal gemessene Dehnung rückläufig. Der während des ersten Zyklus höchste Wert beträgt etwa 280  $\mu\text{m}/\text{m}$ . Der optisch detektierte Temperatursignalverlauf stimmt insgesamt sehr gut mit dem elektrischen überein, was eine wichtige Aussage im Hinblick auf die Etablierung faseroptischer Messsysteme ist.



**Abbildung 4.15:** Optisches Zyklisierprofilbild der LG-Zelle mit den Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur; zur Orientierung ist der Kapazitätsverlauf aus Abbildung 4.14 mit aufgetragen. Die maximal aufgenommene Dehnung beträgt ungefähr  $280 \mu\text{m}/\text{m}$ .

Mit dem Ladungsstart steigt das Zellvolumen stark an, wobei es bei zirka  $25 \mu\text{m}/\text{m}$  und  $50 \mu\text{m}/\text{m}$  zu einer vorübergehenden Änderung der Expansionsrate kommt, was zeitlich mit den beiden ersten Knicken im Spannungsverlauf übereinstimmt. Eine weitere, jedoch sehr kurzzeitige Abschwächung der Ausdehnung tritt bei ungefähr  $100 \mu\text{m}/\text{m}$  auf. Die Zellspannung beträgt an diesem Punkt  $3,72 \text{ V}$ . Deutlich ausgeprägter ist der Knick bei etwa  $150 \mu\text{m}/\text{m}$ , bei dem ein Spannungsniveau von  $3,85 \text{ V}$  vorherrscht. Im Anschluss daran steigt das Zellvolumen exponentiell an und erreicht das Maximum am Ende der CC-Ladungsphase. Anders als bei den Li-Tec- und Litarion-Zellen ist nach dem Start der Entladung kein zwischenzeitlicher Rückgang der Schrumpfrate erkennbar. Die Dehnung fällt bis zu einem Wert von etwa  $40 \mu\text{m}/\text{m}$  mit leichter logarithmischer Tendenz ab. Das ersichtliche Plateau liegt im Spannungsbereich von  $3,72 \text{ V}$ , wo auch die deutliche Verringerung des Spannungsabfalls einsetzt. Bis zum Erreichen des Entladeschlusses ist das Dehnungssignal von dort an temperaturdominiert. Zum Vergleich der Messverfahren ist in Abbildung 4.16 das elektrisch erfasste Dehnungsprofil gezeigt.



**Abbildung 4.16:** Mittels Dehnungsmessstreifen elektrisch bestimmtes Dehnungszyklisierprofilbild der LG-Zelle mit der temperaturkompensierten Zustandsgröße Dehnung; die maximal aufgenommene Dehnung beträgt ungefähr  $140 \mu\text{m}/\text{m}$ .



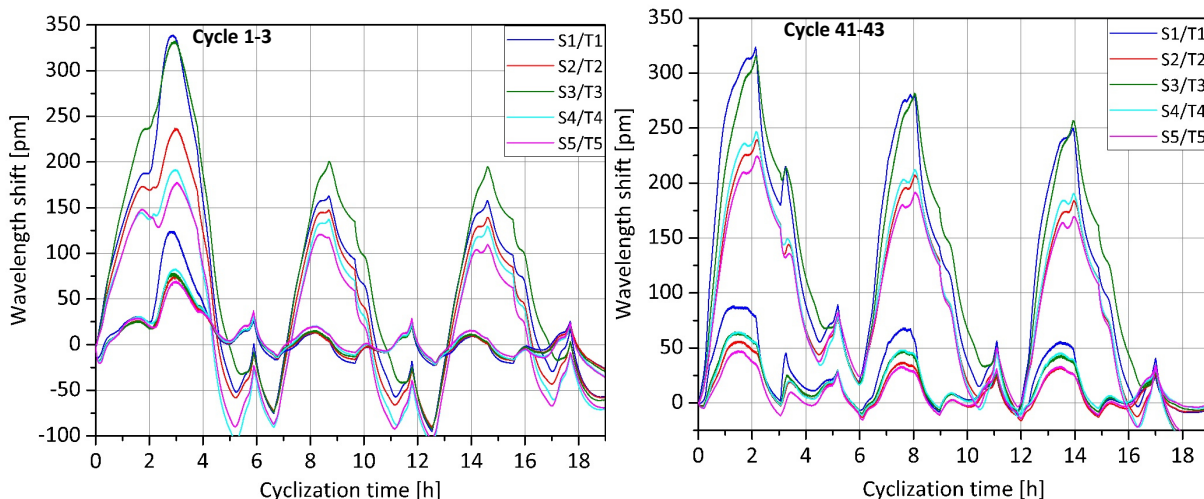
Die vorab hervorgehobenen markanten Punkte im Dehnungsverlauf lassen sich auch mit dem durch den Dehnungsmessstreifen erzeugten Profilbild kennzeichnen. Sowohl die beiden Spannungsknicke zum Ladebeginn als der bei Experimentstunde 2 im Spannungsbereich von 3,72 V sind deutlich erkennbar. Letzterer tritt sogar als lokaler Umkehrpunkt in Erscheinung und ist entsprechend ausgeprägter als im optischen Verlauf. Die Entladungsflanke ist dagegen quasi deckungsgleich, wobei sich am Entladesende während des temperaturbedingten Dehnungsanstieges in den Messwerten des elektrischen Sensors ein kurzzeitiges lokales Maximum vor dem größeren Anstieg kurz vor dem Erreichen der Entladeschlussspannung ausbildet. Das Signal des Dehnungsmessstreifens liefert gesamtheitlich betrachtet in etwa die halbe Änderungsintensität gegenüber dem des faseroptischen Sensors. Jedoch muss dabei berücksichtigt werden, dass die Flächenkopplung deutlich größer ist, weswegen es zu einer Versteifung des Hüllenmaterials im Messbereich des elektrischen Sensors kommt, wodurch die Signalabschwächung wahrscheinlich hervorgerufen wird. Für die Untersuchung ist jedoch weniger der absolute Wert als vielmehr das Auflösungsvermögen und die Reproduzierbarkeit entscheidend. Im Signalverlauf ist kein entscheidender Unterschied in der Güte zu erkennen, sowohl Faseroptik als auch Dehnungsmessstreifen sind für die Zustandserfassung der Variable Dehnung auf dem Hüllenmaterial einer Pouch-Lithiumionenbatterie geeignet. Nichtsdestotrotz ist der in Abbildung 4.13 erkennbare Verkabelungsaufwand des elektrischen Sensorelementes offensichtlich. In einem gesamten Batteriespeicher ist mit diesem Typ keine Einzelzelldehnungsüberwachung darstellbar. In Abschnitt 4.3 wird der Aufbau eines Batteriemoduls mit integrierter faseroptischer Überwachung dokumentiert und erläutert, wie dadurch eine Oberflächenfeldmessung bei jeder einzelnen Zelle umgesetzt werden kann. Ausgehend von den dargelegten Anfangsuntersuchungen werden im Folgenden die Messergebnisse der Langzeitzyklisierungen mit den Li-Tec-, Litarion-, Leclanché-NMC- und Leclanché-LTO-Zellen präsentiert.

## 4.2 Langzeitzyklisierung von Batteriezellen mit faseroptischer Sensorik

Die zuvor analysierten Batteriezellen, mit Ausnahme der LG-Zelle, werden einer Langzeitzyklisierungstestung unterzogen, um die Signalreproduzierbarkeit im Hinblick auf eine zukünftige Alterungsuntersuchung, durch die Identifizierung von charakteristischen Punkten und deren degradationsbedingter Verschiebung, zu bewerten. Dafür werden die paarweise untersuchten Zellen abwechselnd 17 Mal unterbrechungsfrei vollzyklisiert und anschließend dreimal, unter Aufnahme der optischen Dehnungs- und Temperatursignale aller fünf Messstellen, sensorisch zyklisiert. Die Umladung erfolgt unverändert mit den im vorherigen Abschnitt erläuterten Parametern. Insgesamt werden im Betrachtungszeitraum jeweils 303 Vollzyklen erreicht, wobei vorerst nur die optischen Werte berücksichtigt werden. Eine Zusammenführung des elektrisch erfassten Kapazitätsverlustes mit den Änderungen des Ausdehnungsverhaltens wird in einer auf den Erkenntnissen dieser Versuchsreihe aufbauenden Studie untersucht, die derzeit in der Abteilung Faseroptische Sensorsysteme stattfindet. Die hierfür erforderlichen Experimente werden dabei mit einer Testmatrix aus verschiedenen Stromraten und Umgebungstemperaturen realisiert.

Die hier durchgeführte Langzeitzyklisierung erfolgt im ersten Schritt mit der Li-Tec-Zelle 1. Für einen besseren Überblick sind die Dehnungs- und Temperatursignale auf einer Achse dargestellt und daher nicht in die üblichen Einheiten [ $\mu\text{m}/\text{m}$ ] und [ $^{\circ}\text{C}$ ] umgerechnet, sondern unverändert jeweils in [ $\text{pm}$ ] angegeben. Die in den Abbildungen 4.1, 4.4, 4.7 und 4.10 markierten fünf Messstellen sind im Hinblick auf die generierten Messwerte in den nachfolgenden Diagrammen als S1/T1 bis S5/T5 aufgeführt, wobei S für Dehnung und T für Temperatur steht. Eine Temperaturkompensation ist in den dargestellten Dehnungsverläufen bereits vorgenommen. Die beiden Bestandteile derselben Messstelle sind farblich

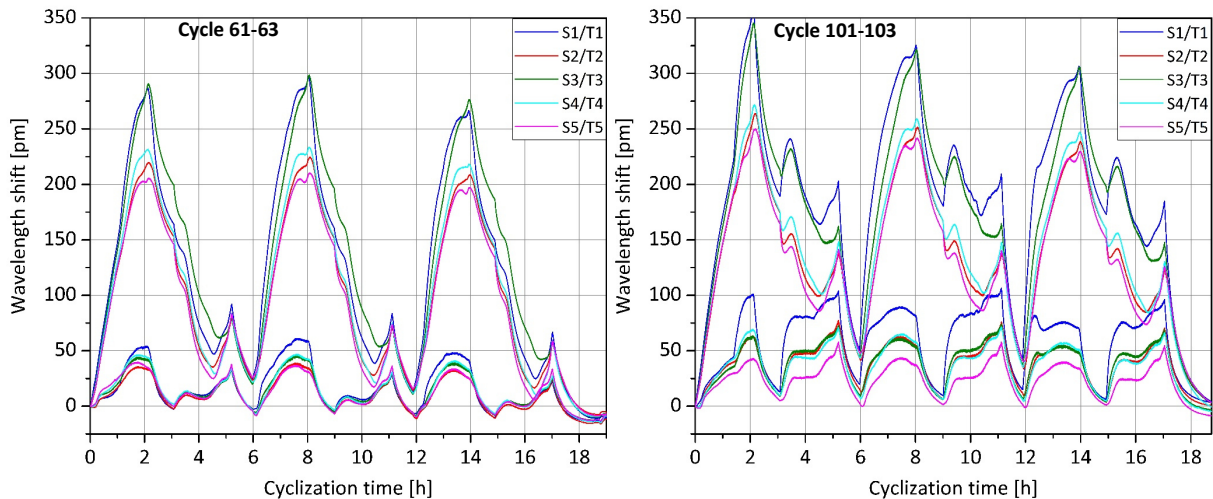
aus Gründen der vereinfachten Zuordnung nicht getrennt. Die Identifizierung des jeweiligen Dehnungs- und Temperaturverlaufes ist dennoch problemlos, da ersteres deutlich größere Bragg-Reflexionswellenlängenverschiebungen aufweist. In den Abbildungen 4.17 und 4.18 sind die Zyklen 1–3 sowie 41–43 dargestellt. Auffällig ist, dass der erste Umladezyklus ein recht extravagantes Profilbild zeigt. Vor allem zu Beginn der ersten Entladung vollzieht sich sowohl bei der Dehnung als auch der Temperatur ein signifikanter Anstieg. Dabei ist die gemessene Erwärmung an der Messstelle 1 zwischen den beiden Stromableitern besonders stark. Nach dem Rückgang der unerwarteten Ausschläge werden für die Dehnung negative Werte gemessen, was eine Relaxierung der Messstellen andeutet. Ab dem zweiten Messzyklus ab Experimentstunde 7 ergibt sich das bereits bekannte Profilbild.



**Abbildung 4.17/4.18: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Li-Tec-Zelle 1 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 41–43.**

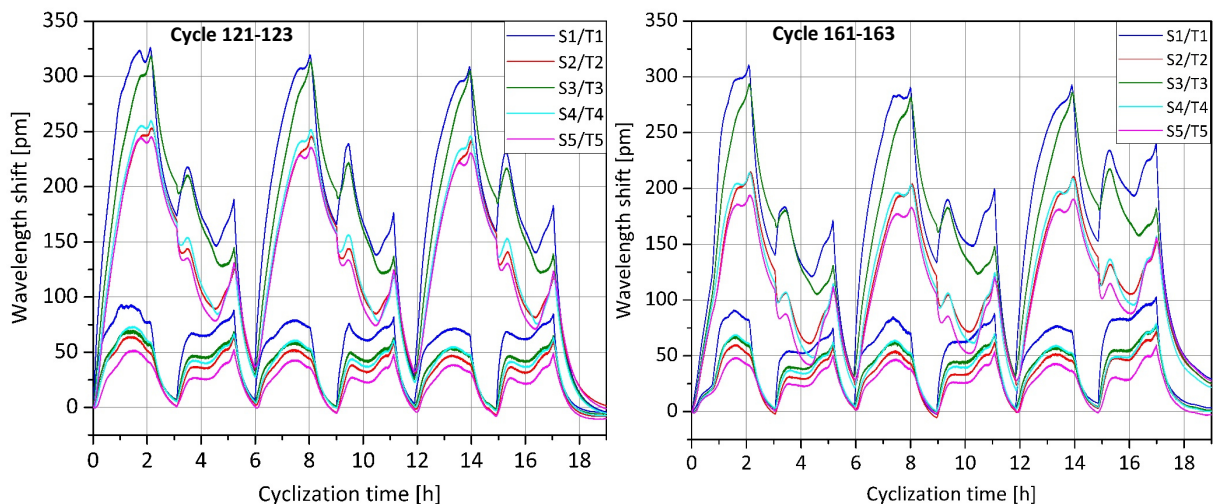
Erwartungsgemäß zeigt die Messstelle 3 mit dem zellmittig in Längsrichtung positionieren Sensor den größten Dehnungshub. Das am selben Ort in Querrichtung applizierte Sensorpaar der Messstelle 4 weist eine deutliche geringere Intensität auf, welche mit denen der Messstellen 2 und 4 in den Randlagen vergleichbar ist. Bis zur Experimentstunde 8 im zweiten Zyklus verläuft der Dehnungsanstieg weitestgehend gleichmäßig. Anschließend erfolgt eine deutliche Signalaufteilung. Je stärker die lokale Expansion, desto ausgeprägter ist auch die markante Dehnungsspitze zum Ende der CC-Ladephase. Der aufgezeichnete Dehnungshub beträgt an dieser Stelle maximal ungefähr 300 pm. Bis zum Abschluss der Pause nach dem zweiten Zyklus sind alle Dehnungssignale wieder angeglichen. Die Temperaturwerte sind ab Experimentstunde 4 über den Zellquerschnitt äußerst homogen und stimmen mit den Untersuchungen im vorherigen Abschnitt überein. Zum Ende der ersten Messzyklenreihe erfolgt eine Singalnullung. Die Formgestalt der Signalverläufe wandelt sich während der ersten 40 Zyklen. Insbesondere die an der Messstelle 1 detektierte Temperatur steigt zu Beginn der Ladung nun sehr stark an, was auch das Dehnungsprofil beeinflusst. Die Dehnungswerte S1 und S3 weisen maßgeblich höhere Werte zum Ladungsende auf als die an den anderen Messstellen aufgenommenen. Im Verlauf der Zyklen 41 bis 43 nimmt die Temperatur am Ladeschluss vor allem zwischen den Ableitern ab, sodass sich auch der maximale Dehnungshub verringert. Im Zyklus 43 beträgt dieser noch zirka 250 pm.

Die Abbildungen 4.19 und 4.20 zeigen die Verläufe der optischen Messungen in den Zyklen 61–63 sowie 101–103. Während die Temperatur an alle Messstellen in der Entladungsphase einheitlich ist, wird wiederum beim Laden eine merkliche Abweichung festgestellt, die vor allem zwischen den Stromableitern verstärkt ist. Das Dehnungsprofil ist weitestgehend unverändert mit einem durchschnittlichen, temperaturbeeinflussten Dehnungshub von 275 pm.



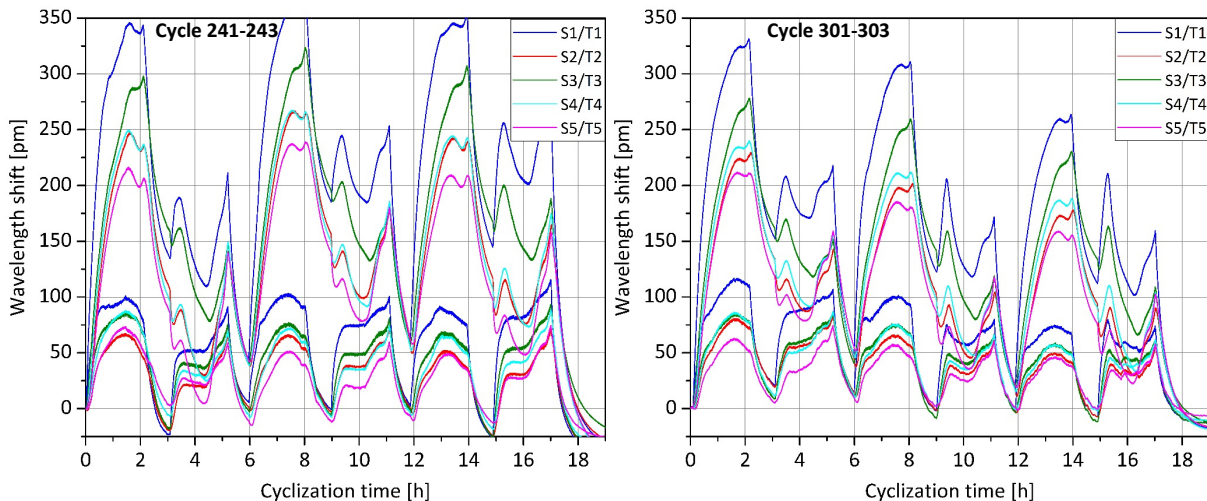
**Abbildung 4.19/4.20:** Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Li-Tec-Zelle 1 in den Umladungszyklen 61–63 sowie 101–103.

Die nächsten messtechnisch erfassten Zyklen sind die von 101 bis 103. Gegenüber dem vorherigen Profilbild ist eine signifikante Änderung der Signalverläufe eingetreten. Sowohl in der Lade- als auch Entladephase tritt eine erhebliche Erwärmung der Zelle und vor allem des Ableiterbereiches auf. Besonders der Temperaturanstieg mit einsetzendem Ladungsstrom tritt als neuer Effekt hinzu und wiegt derart stark, dass sich das gesamte Profilbild der Dehnung während des Entladens wandelt. Der Dehnungshub in diesem Zyklisierbereich beträgt ungefähr 300 pm. Die Verläufe der Zyklen 121–123 sowie 161–163 sind in den Abbildungen 4.21 und 4.22 dargestellt.



**Abbildung 4.21/4.22:** Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Li-Tec-Zelle 1 in den Umladungszyklen 121–123 sowie 161–163.

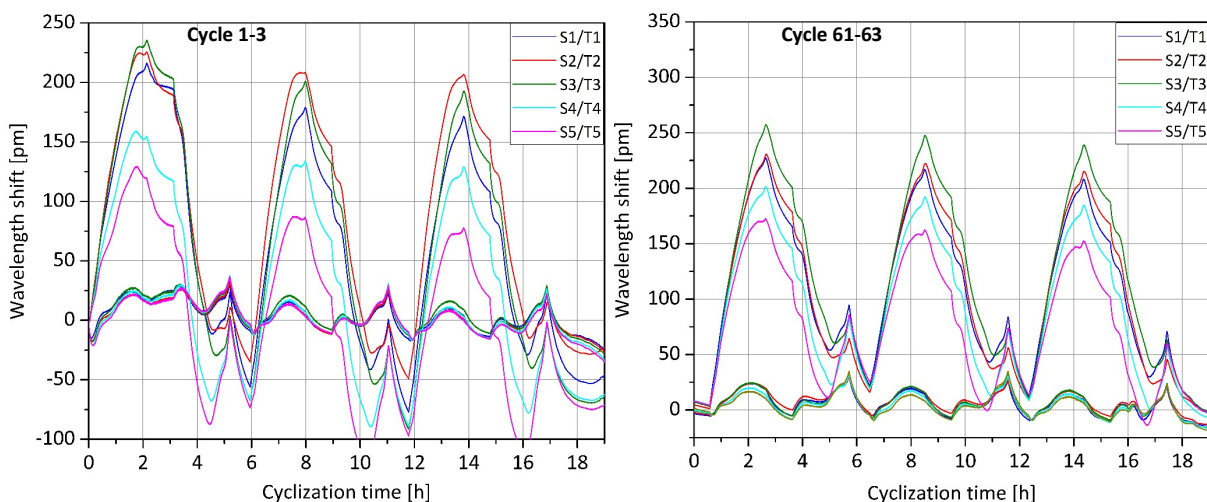
Die Gestalt der Dehnungs- und Temperaturverläufe hat sich seit der Abbildung 4.20 gefestigt. Unverändert ist der Temperaturanstieg sowohl beim Laden als auch Entladen sehr hoch. Die beiden lokalen Maxima in der Entladephase sind in allen Verläufen erkennbar. Im Zyklus 121 setzt zur Experimentstunde 3 mit dem Anlegen des Entladestromes die erwartete Volumenabnahme ein. Kurz darauf überwiegt vorübergehend jedoch die thermisch bedingte Ausdehnung, ehe es wiederum zu einem Schrumpfen infolge der Delithiierung der Anode kommt. Zum Ende der Entladung folgt der charakteristische Dehnungsanstieg. Dieses Verhalten bleibt auch im Zyklenbereich 161 bis 163 weitestgehend gleich. Die Verläufe der Zyklen 241–243 sowie 301–303 sind in den Abbildungen 4.21 und 4.22 gezeigt.



**Abbildung 4.23/4.24:** Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Li-Tec-Zelle 1 in den Umladungszyklen 241–243 sowie 301–303.

Der Einfluss der Temperatur nimmt auch im weiteren Verlauf der Langzeitzyklisierung zu. Obwohl bestimmte charakteristische Punkt noch erkannt werden können, ist das Dehnungssignal mit dem Erreichen des Zyklus 303 lediglich dafür geeignet den Sicherheitszustand zu bewerten und gegebenenfalls eine Abschaltung des Speicherbetriebs zu bewirken. Nach dem gegenwärtigen Technologiestand ist es demnach erforderlich in einer nicht temperaturregulierten Umgebung auch die thermisch bedingte Materialausdehnung zu kompensieren, wofür eingangs eine Startkalibrierung erfolgen muss. Durch die Anwendung intelligenter Auswertesysteme kann dieser Schritt dann unter Umständen übersprungen werden. Zur Bewertung der zwischen dem Zyklus 64 und 100 aufgetretenen Änderung im Temperaturverhalten ist zusätzlich eine elektrische Charakterisierung notwendig, die jedoch explizit nicht Gegenstand dieser Versuchsreihe ist.

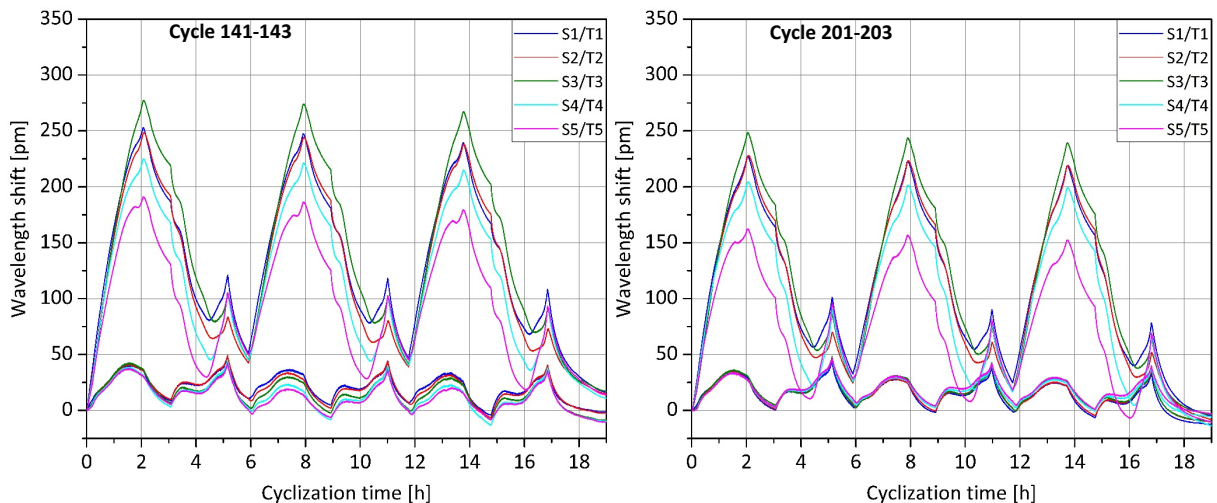
Die identische Li-Tec-Zelle 2 wird nachfolgend in gleicher Weise untersucht, um die charakteristischen Verhaltensweisen auch im Hinblick auf eine Reproduzierbarkeit der Messungen einschätzen zu können. In den Abbildungen 4.25 und 4.26 sind die Zyklen 1–3 sowie 61–63 aufgeführt. Wie bereits zuvor weisen sowohl der Dehnungs- als auch Temperaturverlauf während des ersten Umladen Besonderheiten auf. Aufgrund der unbekannten Lagerung der Zelle vor der Charakterisierung, besteht die Möglichkeit, dass sich im Inneren Grenzschichten gebildet haben, die dieses Verhalten hervorrufen.



**Abbildung 4.25/4.26:** Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Li-Tec-Zelle 2 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 61–63.

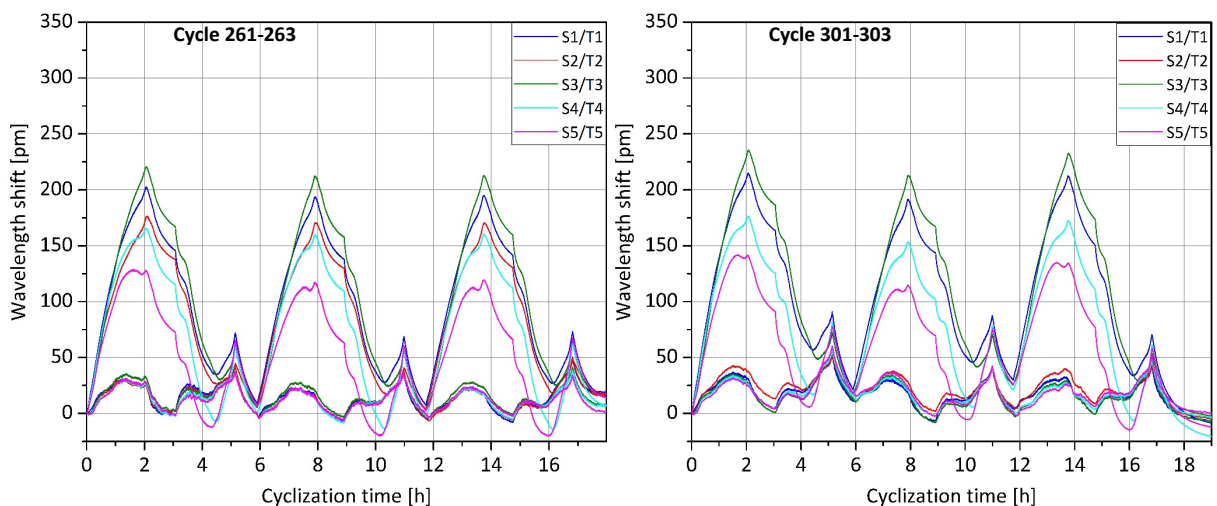


Nach der Signalnullung im Anschluss an den Zyklus 3 ist das zu erwartende Profilbild erkennbar, welches auch die Li-Tec-Zelle 1 zu Beginn der Messungen aufzeigt. Die Temperaturverläufe sind über die Zyklen 61 bis 63 sehr homogen und entsprechen denen der Vortestung im vorherigen Abschnitt. Der Dehnungssensor der Messstelle 3 zeigt mit 250 pm den größten Dehnungshub, der in Querrichtung im Randbereich positionierte Sensor der Messstelle 5 den geringsten. Bemerkenswerterweise liegt der Wert von S2 in Längsrichtung am Rand über dem von S1 zwischen den Ableitern. In den Abbildungen 4.27 und 4.28 ist das Profilbild der Zyklen 141–143 sowie 201–203 gezeigt.



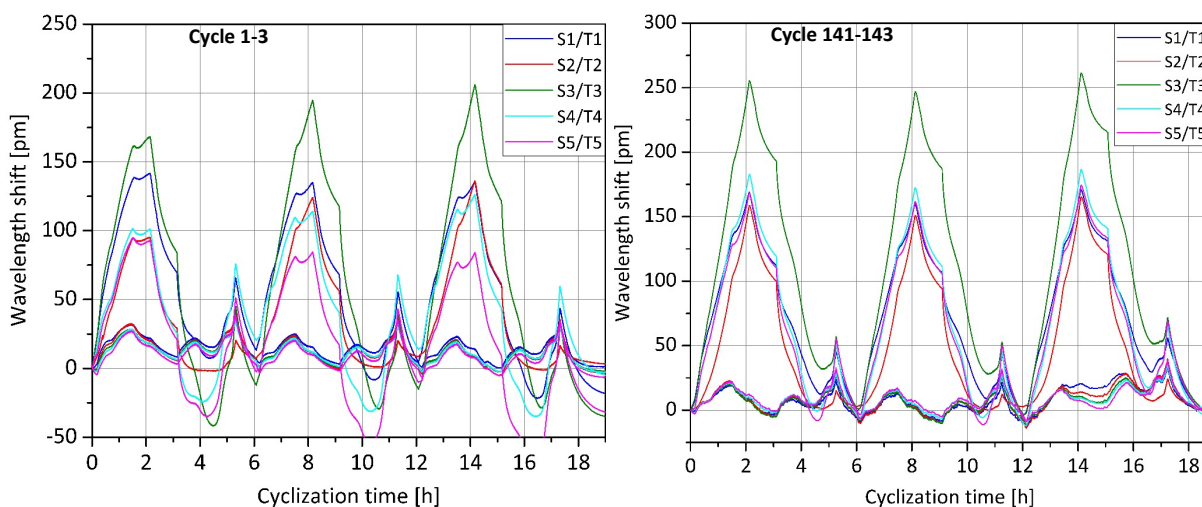
**Abbildung 4.27/4.28: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Li-Tec-Zelle 2 in den Umladungszyklen 141–143 sowie 201–203.**

Entgegen dem Verhalten der Li-Tec-Zelle 1 bleiben hier die Verläufe bis zum Zyklus 143 beinahe unverändert. Es ist eine leichte Erhöhung der Temperaturamplituden feststellbar, was sich in einer Erhöhung der Dehnungswerte auf bis zu 275 pm manifestiert. Außerdem ist die Erwärmung der Zelle im Querschnitt der Oberfläche weniger homogen. Der Dehnungswert der Messstelle 1 liegt nun über dem der Messstelle 2. Im Bereich der Zyklen 201 bis 203 sind die Temperaturmesswerte wieder deutlich gleichmäßiger. Der Dehnungshub beträgt im Mittel 240 pm. Es ist auffällig, dass vor allem die Volumenexpansion in Querrichtung im Randbereich deutlich nachlässt und weniger stark den ersten Knick im Profil aufweist. Die Zyklen 261–263 sowie 301–303 sind in den Abbildung 4.29 und 4.30 dargestellt.



**Abbildung 4.29/4.30: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Li-Tec-Zelle 2 in den Umladungszyklen 261–263 sowie 301–303.**

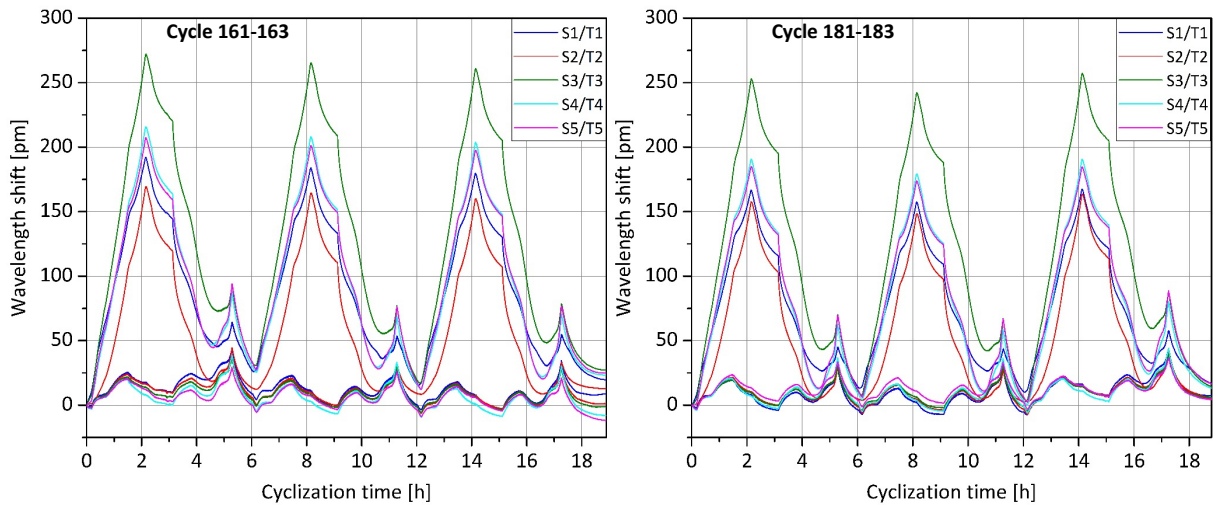
Es kommt zu einem weiteren Rückgang des Dehnungshubs, der einen Wert von ungefähr 215 pm annimmt. Fernerhin ist der Sensor S2 von einem stärkeren Absinken des Signalniveaus betroffen als Sensor S1. Gerade im temperaturdominierten Bereich zum Ende der Entladung zeigt dieser die größte Ausdehnung, was zwar an der Stelle zwischen den Ableitern zu erwarten ist, sich jedoch nicht im betreffenden Temperaturprofil äußert. Im letzten aufgenommenen Zyklusbild ist das Signal von S2 aufgrund eines Fehlers in der Bragg-Reflexionsauswertung nicht enthalten. Die Zyklen sind wegen der größeren Temperaturabweichungen ein wenig uneinheitlicher, wobei die Verläufe gesamtheitlich betrachtet weitestgehend unverändert bleiben. Die Li-Tec-Zelle 2 behält das charakteristische Zyklisierprofil über die vollständige Zeitspanne der Untersuchung bei, sodass mithilfe des Dehnungssignals fortwährend eine Zustandsbestimmung durchgeführt werden kann. Der stetige Abfall des Dehnungshubs tritt einheitlich an allen Messstellen auf, weswegen nicht mit einem Verschleiß der Sensorstelle zu rechnen ist. Nach den Betrachtungen im Kapitel 2 würde eine Degradation, beispielsweise durch Lithiummetallisierung eher zu einer größeren Volumenexpansion führen. Ein Abnehmen der Dehnung könnte auf eine verringerte Anzahl an Lithiumionen im Wirtsmaterial der Anode zurückzuführen sein, was aber aufgrund der wenig anfordernden Zyklisierparameter unwahrscheinlich ist. In der derzeit stattfindenden Folgeuntersuchung wird das Dehnungssignal mit der Zellkapazität zusammengeführt, damit eine abschließende Bewertung dieser Feststellung erfolgen kann. Die nächste Langzeitzyklisierungsanalyse wird mit der Litarion-Zelle 1 durchgeführt, deren Profilbilder mit den Zyklen 1–3 sowie 141–143 in den Abbildungen 4.31 und 4.32 dargestellt sind.



**Abbildung 4.31/4.32: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Litarion-Zelle 1 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 141–143.**

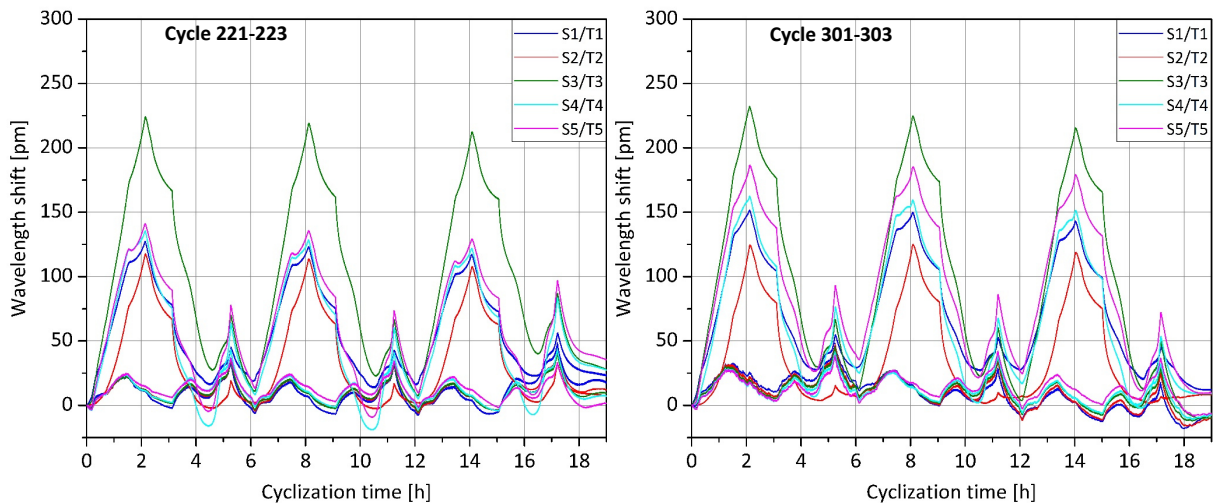
Entgegen der vorherigen Betrachtung kommt es im ersten Zyklus nicht zu einem deutlichen Zerwürfnis der Messwerte. Die Signalabweichung betrifft nur die Sensoren S3, S4 und S5, die während der Entladungsphase in den negativen Wertebereich gehen, der aufgrund der Applikation der Glasfaser im entladenen Zustand, ausgenommen sind Zeitbereiche mit extrem niedriger Temperatur, normalerweise nicht definiert ist. Interessant ist, dass sich fortwährend bei allen Dehnungssignalen die charakteristische Amplitude zum Ende der CC-Ladephase erst nach einigen Zyklen ausprägt, was auf die Bildung von Grenzschichten zurückzuführen ist. Nach der Signalnullung zeigt die Litarion-Zelle 1 ein sehr stabiles Dehnungs- und Temperaturverhalten mit einem Dehnungshub von zirka 250 pm. Die Messstelle 3 liefert in den Zyklen 141 bis 143 erwartungsgemäß die höchste Signalintensität. Auch die Werte der Messstelle 4 zellmittig in Querrichtung sind überdurchschnittlich hoch. In den Randbereichen ist die ermittelte Volumenexpansion sehr einheitlich, was auch die Messstelle 1 zwischen den Stromableitern

einschließt, was auf eine homogene Strombelastung der Zelle hindeutet. In den Abbildungen 4.33 und 4.34 sind die Verläufe der Zyklen 161–163 sowie 181–183 dargestellt.



**Abbildung 4.33/4.34: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Litarion-Zelle 1 in den Umladungszyklen 161–163 sowie 181–183.**

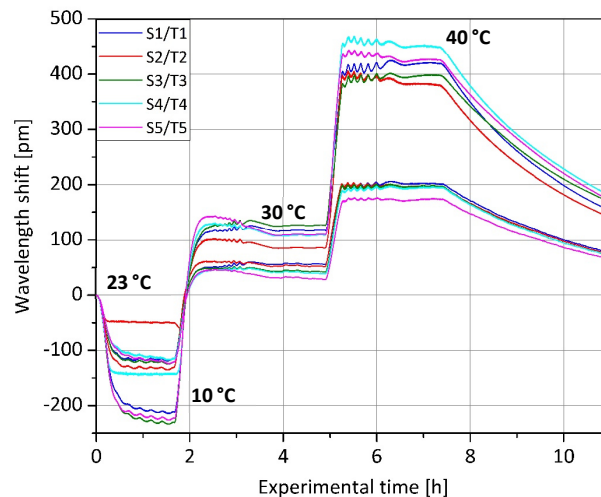
Aufgrund einer leichten Temperaturerhöhung am Ende der Ladungen werden vorübergehend höhere Dehnungshübe von zirka 270 pm gemessen. Alle Messstellen weisen auf eine größere Volumenexpansion hin, wobei lediglich an Messstelle 2 die Änderung vernachlässigbar ist. Im Anschluss daran kommt es wieder zu einem Rückgang der Messwerte, sodass nicht von einer Degradation ausgegangen werden kann. Die Profilbilder der Abbildungen 4.32 und 4.34 sind näherungsweise identisch. Die Verläufe der Zyklen 221–223 sowie 301–303 sind in den Abbildungen 4.35 und 4.36 aufgeführt.



**Abbildung 4.35/4.36: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Litarion-Zelle 1 in den Umladungszyklen 221–223 sowie 301–303.**

Gesamtheitlich tritt ein Absinken des Dehnungssignals auf. Der maximale Dehnungshub beträgt zwischen 215 pm und 230 pm. Der Abfall der Werte an den Sensoren S1 und S5 ist nur zeitweise, wie anhand der Abbildung 4.36 festgestellt werden kann. Auffällig ist zum einen die vergleichsweise hohe Dehnung und Temperatur, welche an Messstelle 5 aufgenommen wird und zum anderen das dem entgegengesetzte Verhalten der Messstelle 2, wobei sich beide im Randbereich der Zelle befinden. Dies

deutet auf eine höhere Inhomogenität im Oberflächenquerschnitt hin. Außerdem ist der überdurchschnittlich starke Rückgang der Dehnungswerte an Messstelle 4 sowie deren Erreichen des negativen Messbereiches während der Zyklen 221 bis 223 augenscheinlich. Die Signalverläufe der Litarion-Zelle 1 sind bis zum Erreichen des Zyklus 303 stabil und ermöglichen eine verlässliche Zustandsbewertung. Dennoch sind die Dehnungswerte sehr stark von den vorherrschenden Temperaturbedingungen abhängig, was zu einer gewissen Signalunschärfe führt. Aus diesem Grund wird eine Temperaturuntersuchung dieser Batteriezelle durchgeführt, deren Resultat mithilfe der Abbildung 4.37 präsentiert wird.



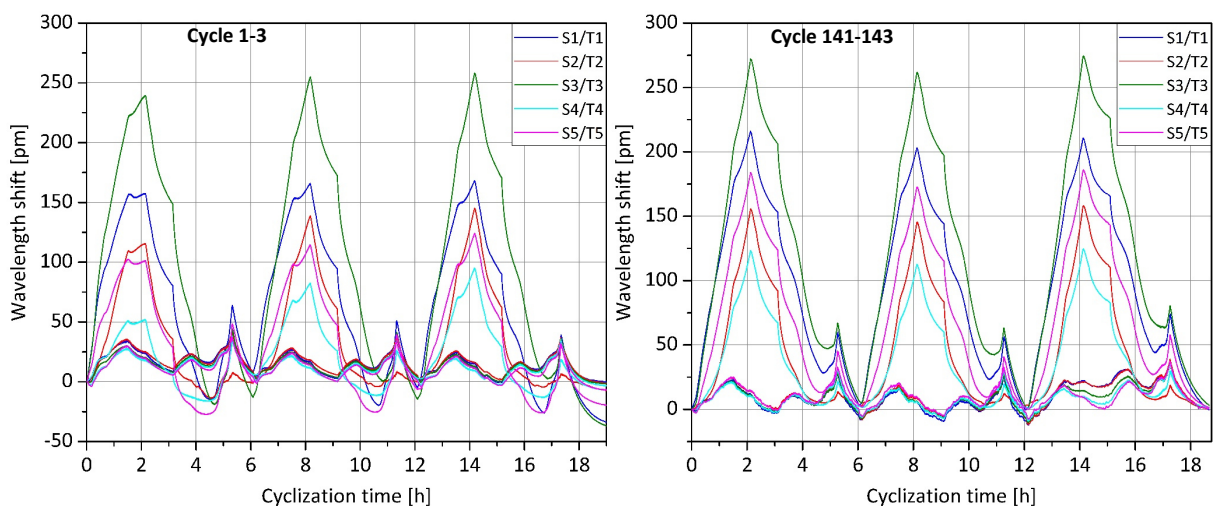
**Abbildung 4.37:** Temperaturstufenprofil der Litarion-Zelle 1 mit den an den in Abbildung 4.4 markierten Messstellen 1–5 faseroptisch erfassten Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur.

Ausgehend von einer Raumtemperatur von 23 °C wird die Zelle zunächst auf 10 °C abgekühlt und anschließend auf 30 °C und danach auf 40 °C erwärmt. Das Experiment erfolgt bei einem Ladezustand von 50%. Zu Beginn der Aufzeichnung findet eine Messwertnullung statt. Die Regelungsstufen der Temperatorkammer sind sehr gut in den Signalverläufen erkennbar. Durch die Temperaturabsenkung im ersten Schritt um 13 K fällt das Temperatursignal um etwa 120 pm und das Dehnungssignal um 220 pm. Die Messwerte der Sensoren S2 und S4 zeigen eine nicht erklärbare Abweichung. Da auch keine Regelschwingung erkennbar ist, muss von einem Fehler in der Reflexionssignalanalyse ausgegangen werden. Der Rückgang der Dehnungen ist in der Wellenlängenskala beinahe doppelt so hoch wie der der Temperaturen. Durch das Umstellen auf die zweite Experimentstufe wird die Zelle um 20 K erwärmt, was zu einer Wellenlängenverschiebung der Dehnungen um 340 pm und der Temperaturen um 170 pm führt. Dies ist gleichbedeutend mit einem Anwachsen um 120 pm beziehungsweise 50 pm gegenüber dem Ausgangszustand. Im letzten Schritt erfolgt eine weitere Erwärmung der Zelle um 10 K. Die Dehnungssignale weichen recht weit voneinander ab, was jedoch nicht mit der Zellgeometrie erklärbar ist, da besonders Messstelle 4 mit mittlerer Anordnung sowie Messstelle 5 im Randbereich eine deutliche Überhöhung aufweisen. Der Dehnungsanstieg liegt im Durchschnitt bei 300 pm, der der Temperaturen bei 150 pm. In erster Näherung bewirken Temperaturänderungen eine doppelt so große Wellenlängenverschiebung bei den Dehnungssensoren. Nach Formel 43 müsste sich in der letzten Stufe des Experimentes eine Wellenlängenerhöhung an den Temperatursensoren um 233 pm einstellen. Die gemessenen 200 pm entsprechen einer Rate von 11,8 pm/K. Die Dehnungsabnahme zu Versuchsbeginn bei der eingeleiteten Abkühlung beträgt für die Litarion-Zelle 1 im Mittel -16,9 pm/K, im darauffolgenden Schritt 17,0 pm/K und bei der letzten Erhöhung auf 40 °C 28,0 pm/K. Da kein linearer Zusammenhang gebildet werden kann, muss die Temperaturkalibrierung nach der Glasfaserapplikation in kleineren Messstufen erfolgen und den gesamten zu erwartenden Betriebstemperaturbereich



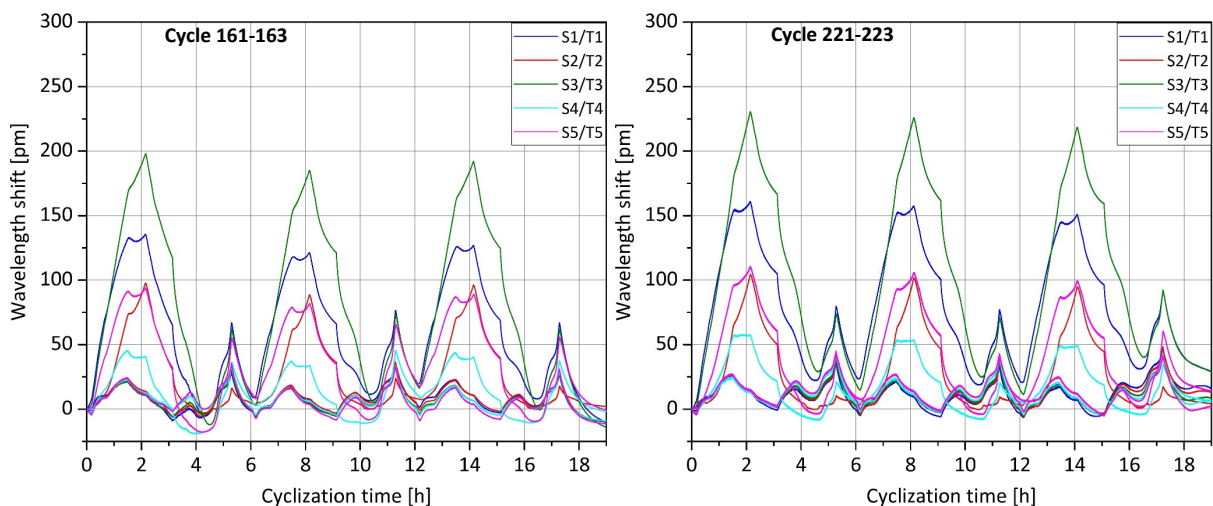
abdecken. Die bekannten Abstufungen der Änderungsraten werden im Batteriemanagementsystem hinterlegt und entsprechend auf die Messwerte angewendet. Durch eine Modellierung des Zellverhaltens [4.8] können Kalibrierungsvorgänge verkürzt werden. Die Simulationen sind jedoch nicht allgemeingültig, sondern immer spezifisch für einen bestimmten Zelltyp, weswegen eine Nachbildung nur dann sinnvoll ist, wenn eine bestimmte Zelle über einen hinreichend langen Produktlebenszyklus unterändert eingesetzt wird.

Zum direkten Vergleich der Zyklisierprofilbilder sind in den Abbildungen 4.38 und 4.39 die Verläufe der Zyklen 1–3 sowie 141–143 der Litarion-Zelle 2 aufgezeigt. Wie vorher ist die Signalgestalt während der ersten Umladung abgewandelt. Die Dehnungsmesswerte vor allem der Sensoren S1, S4 und S5 erreichen zu Beginn den negativen Wertebereich. Außerdem kommt es wiederum zu einer Ausbildung der charakteristischen Dehnungsamplitude zum Ende der CC-Phase in den ersten drei Zyklen. Auffällig ist die sehr geringe Signalintensität der Messstelle 4, die bei der Litarion-Zelle 1 ein anderes Verhalten aufzeigt. Der Dehnungshub bis zum Zyklus 143 liegt bei zirka 260 pm. Die Messstelle 2 liefert im Vergleich zur vorherigen Messung höhere Dehnungswerte.



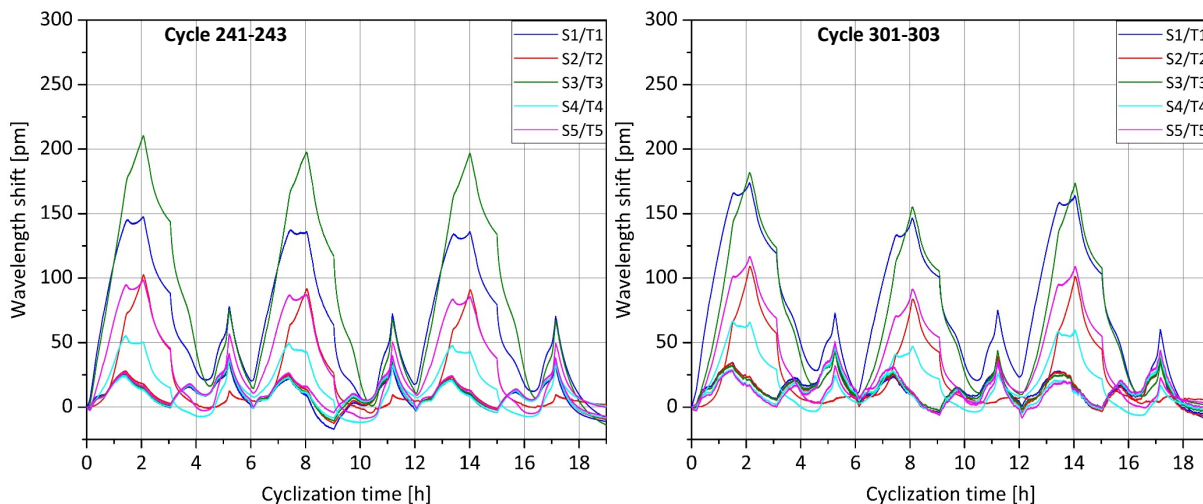
**Abbildung 4.38/4.39: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Litarion-Zelle 2 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 141–143.**

Die Verläufe der Zyklen 161–163 sowie 221–223 sind den Abbildungen 4.40 und 4.41 dargestellt.



**Abbildung 4.40/4.41: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Litarion-Zelle 2 in den Umladungszyklen 161–163 sowie 221–223.**

Im folgenden Verlauf der Zyklisierung kommt es zu einer starken Abnahme der Dehnungshübe bis auf zirka 190 pm. Fernerhin bildet sich bei den Dehnungswerten ein lokales Maximum vor der Hauptamplitude aus, was an das Profilbild des ersten Zyklus erinnert. Die Messstelle 3 ist am wenigsten vom Signalabfall betroffen, das der Messstelle 4 am stärksten. Bis zum Erreichen der Zyklen 221 bis 223 ist wiederum ein leichtes Ansteigen der Signale mit einem Dehnungshub von maximal 225 pm zu verzeichnen. Am Verlauf der Signale tritt dagegen keine wesentliche Änderung auf. Nur noch von Messstelle 2 und 3 wird das in der Abbildung 4.39 aufgeführte typische Profil ausgegeben. In den Abbildungen 4.42 und 4.43 sind die Zyklen 241–243 sowie 301–303 dargestellt.

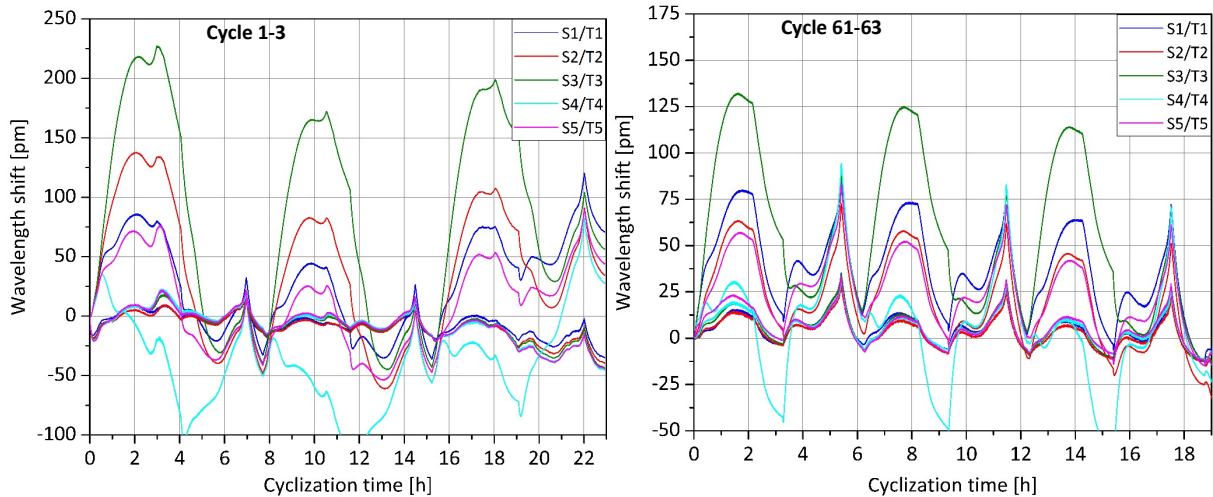


**Abbildung 4.42/4.43: Optisches Zyklisierungsprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Litarion-Zelle 2 in den Umladungszyklen 241–243 sowie 301–303.**

Der Dehnungshub erreicht zunächst noch etwa 200 pm, nach weiterer Zyklisierung noch 175 pm. Besonders im letzten untersuchten Abschnitt ist ein starker Abfall der Messwerte von S3 feststellbar, während die anderen Sensoren auf dem sich zuvor eingestellten niedrigen Niveau verharren. Wiederrum weist vor allem am Entladungsende die Messstelle 1 zwischen den Ableitern den höchsten Dehnungswert auf. Auch beim Ladestart steigt dieser schneller als der in der Zellmitte detektierte. Insgesamt ist die Signalabschwächung der Litarion-Zelle 2 deutlich größer, sodass im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse keine eindeutige Aussage erfolgen kann. In zukünftigen Experimenten müssen zum einen die Verlässlichkeit der mechanischen Kopplungsstelle des Dehnungssensors und deren langfristiger Einfluss auf das lokale Ausdehnungsverhalten an der betreffenden Stelle der Zelloberfläche untersucht und zum anderen weitere Langzeitzyklisierungen mit bekannten Zelltypen durchgeführt werden, um eine größere statistische Sicherheit zu erlangen.

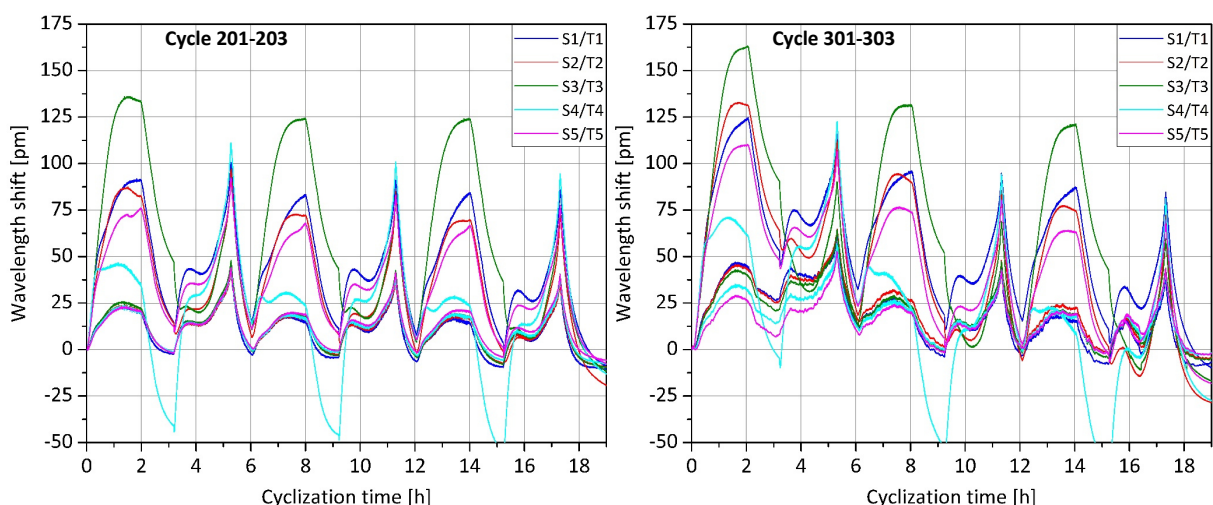
Die Leclanché-NMC-Zellen weisen trotz der vergleichbaren Zellchemie ein unterschiedliches Dehnungsverhalten auf. Im Folgenden werden die Feldmessungen an der Leclanché-NMC-Zelle 1 präsentiert. Dazu sind in den Abbildungen 4.44 und 4.45 die Zyklen 1–3 sowie 61–63 aufgeführt. Im ersten Messbereich wird ein geringerer Umladestrom angelegt, sodass die Gesamtzyklenzeit verlängert ist. Bemerkenswerterweise ist das Profilbild der ersten drei Zyklen zwar verschieden von den danach aufgenommenen, jedoch ähnelt es stärker den anderen Zellen, was auch den Dehnungshub von eingangs ungefähr 200 pm betrifft. Insbesondere der Zyklus 3 weist die charakteristischen Punkte auf, mit denen eine Zustandsbestimmung erfolgen kann. Die zellmittig angeordnete Messstelle 4 zeigt ein Schrumpfen in Querrichtung an, was auch nach der Signalnullung bestehen bleibt, jedoch wird dieses Verhalten nicht anhand der Messwerte von S5 bestätigt. Nach wenigen Zyklen tritt das aus der Vorcharakterisierung bekannte Profilbild in Erscheinung. Der Dehnungshub beträgt noch etwa 125 pm und

die Orientierungspunkte zur Zustandsbestimmung sind vollständig verschwunden. Mit Ausnahme der Messstelle 4 liefern alle Sensoren ein einheitliches Bild, weswegen nicht von einer Ablösung einzelner Koppelstellen auszugehen ist. Beim Start der Entladungen steigt der Wert von S1 am stärksten an. Insgesamt gleichen die Dehnungs- den Temperaturverläufen sehr stark hinsichtlich ihrer Gestalt, wobei die um den Faktor 10 intensivere Wellenlängenverschiebung nicht alleinig durch eine thermische bedingte Materialausdehnung hervorgerufen werden kann.



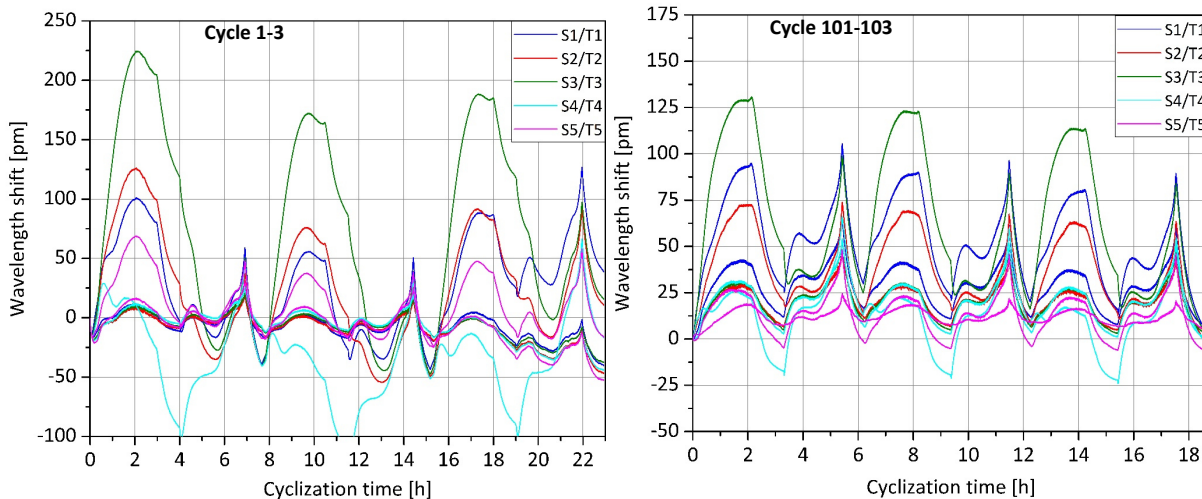
**Abbildung 4.44/4.45: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-NMC-Zelle 1 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 61–63.**

In den Abbildungen 4.46 und 4.47 sind die Profilbilder der Zyklen 201–203 sowie 301–303 dargestellt. Am Verlauf der Messwerte ändert sich fortan wenig. Der Dehnungshub liegt kontinuierlich bei ungefähr 125 pm. Lediglich das Maximum der Dehnung verlagert sich vom Umschaltzeitpunkt zwischen der CC- und der CV-Phase auf den Schlusspunkt der Ladung. Außerdem ist die steigende Temperatur zum Entladeschluss mit der einhergehend höheren Volumenausdehnung augenscheinlich. Das Verhalten des Sensors S4 bleibt über den gesamten Betrachtungszeitraum vergleichbar. Obwohl der Werteverlauf bereits zu Beginn der Ladung abweicht, stehen die Messungen während der Entladungsphase weitestgehend im Einklang mit den anderen Messstellen.



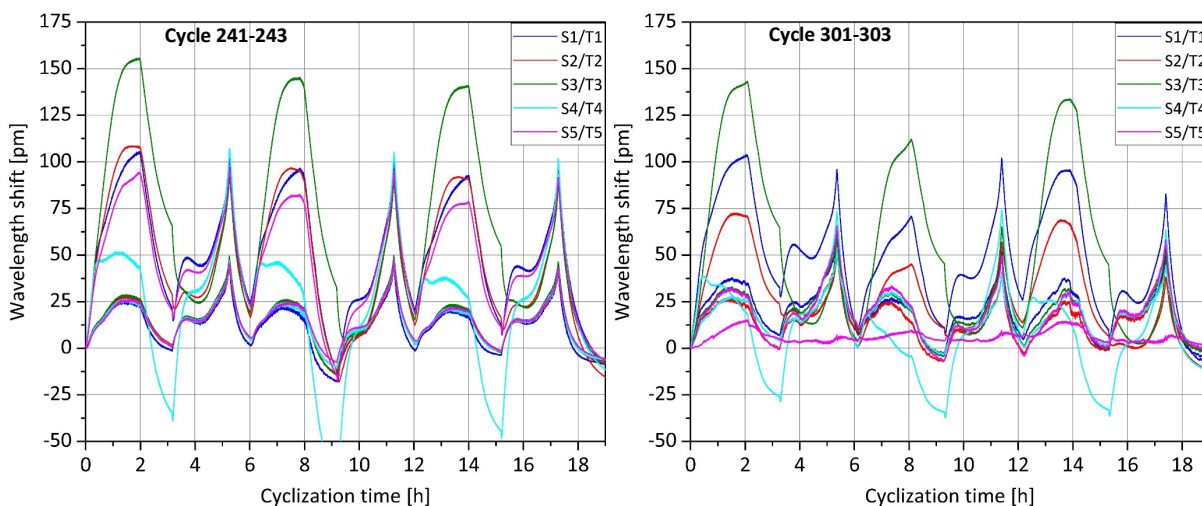
**Abbildung 4.46/4.47: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-NMC-Zelle 1 in den Umladungszyklen 201–203 sowie 301–303.**

Um die aufgenommenen Verläufe zu verifizieren, erfolgt nach gleicher Art die Untersuchung der Leclanché-NMC-Zelle 2. Die Profilbilder der Zyklen 1–3 sowie 101–103 sind in den Abbildungen 4.48 und 4.49 dargestellt. Wiederum ist die Umladestromrate während der ersten drei Zyklen geringer, weswegen sich eine erhöhte Experimentzeit einstellt.



**Abbildung 4.48/4.49: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-NMC-Zelle 2 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 101–103.**

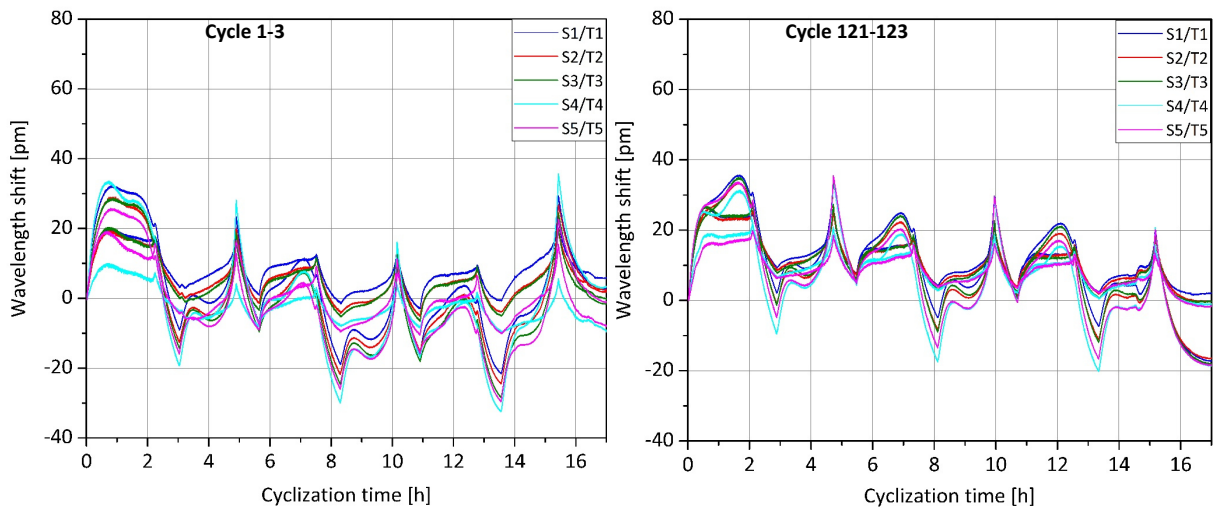
Tatsächlich ist das Verhalten gegenüber der Leclanché-NMC-Zelle 1 sowohl im Hinblick auf die Gestalt der Signale als auch der Höhe der Amplituden quasi identisch. Der anfängliche Dehnungshub beträgt 200 pm und die Kurven weisen charakteristische Punkte auf. Außerdem erreicht der Sensor S4 in gleicher Weise wieder den negativen Wertebereich. Nach wenigen Zyklen stellt sich erneut der zuvor beobachtete Signalverlauf ein. Der Dehnungshub beträgt wiederholt 125 pm. Am Ende der Entladung weist die Messstelle 1 den höchsten Dehnungswert auf, wobei sich die Dehnungs- und Temperatursignale weitestgehend überlagern. Auffällig ist die extrem niedrige Signalintensität des Sensors S5. Anhand der Zyklen 24–243 sowie 301–303 ist der weitere Verlauf der Zyklisierung in den Abbildungen 4.50 und 4.51 dokumentiert. Alle Dehnungssignale zeigen eine höhere Intensität; der Dehnungshub liegt nun bei etwa 140 pm. Außerdem liefert die Messstelle 5 vorübergehend wieder analysierbare Werte, was jedoch für den darauffolgend untersuchten Zeitbereich nicht mehr zutreffend ist.



**Abbildung 4.50/4.51: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-NMC-Zelle 2 in den Umladungszyklen 241–243 sowie 301–303.**

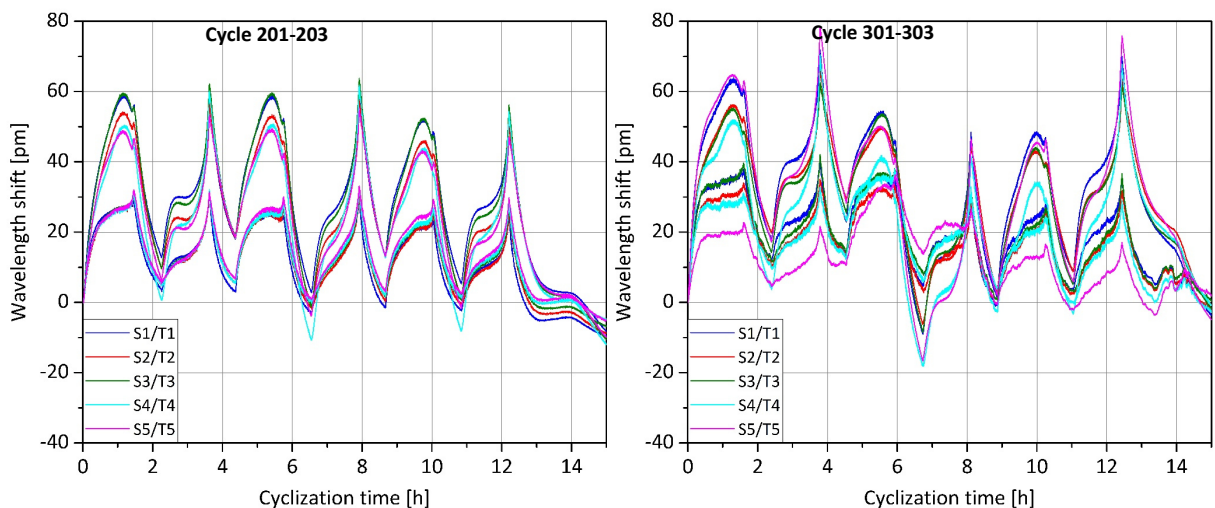


Die letzten drei dokumentierten Zyklen zeigen kein einheitliches Signalprofil. Sowohl die Gestalt der Amplituden als auch deren Höhe weichen stark voneinander ab. Besonders in der Phase der Entladung kann zwischen den Stromableitern die höchste Volumenexpansion festgestellt werden. Wie bereits während der Vorcharakterisierung erläutert sind die Leclanché-NMC-Zellen wenig für eine Zustandsbewertung mithilfe der Variable Dehnung geeignet, da bereits nach wenigen Zyklen kein scharfes Signal mehr durch eine externe Messung detektiert werden kann. Da das Anodenmaterial Lithiumtitanat quasi kein vom Lithiierungsgrad abhängiges Ausdehnungsverhalten zeigt, ist auch bei den Leclanché-LTO-Zellen mit einer vergleichsweise geringen Signifikanz der Dehnung als Zustandsgröße zu rechnen. In den Abbildungen 4.52 und 4.53 sind die Profilbilder der Zyklen 1–3 sowie 121–123 aufgetragen.



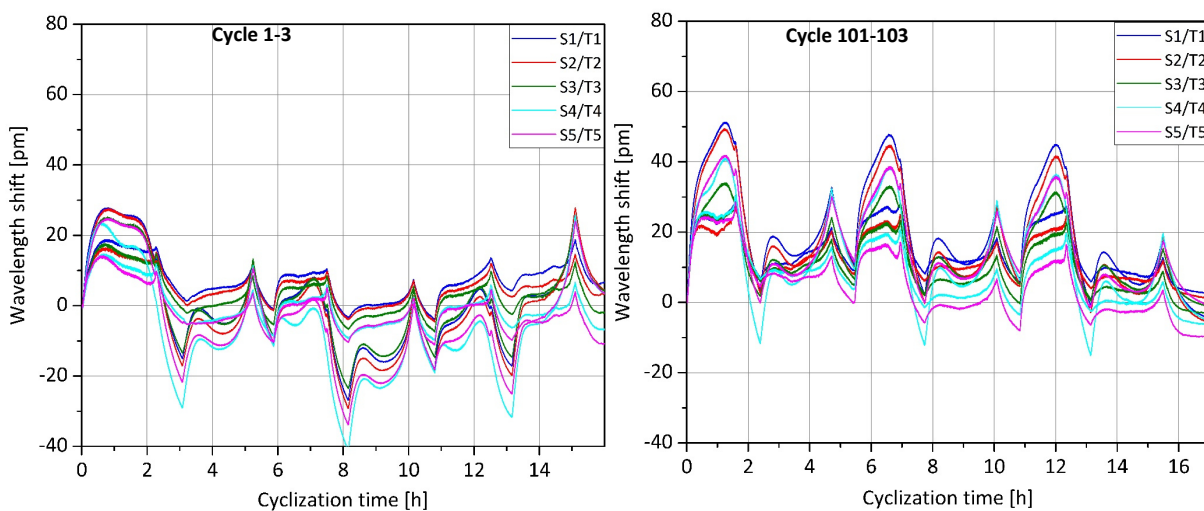
**Abbildung 4.52/4.53: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-LTO-Zelle 1 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 121–123.**

Entsprechend der in Abbildung 4.37 gezeigten Beobachtungen sind die Dehnungsamplituden bei thermisch bedingter Materialexpansion um den Faktor 2 größer als die der Temperatur. Im Signalverlauf ist dies vor allem während der Ladungsphase und zum Ende der Entladung feststellbar. Ab dem zweiten Zyklus, erstmalig etwa bei Experimentstunde 7, sind temperaturunabhängige Dehnungsamplituden zum Ende der CC-Ladephase erkennbar. Bis zum Zyklus 123 ist keine signifikante Änderung an den Verläufen festzustellen. Die Zyklen 201–203 sowie 301–303 sind nachfolgend aufgetragen.



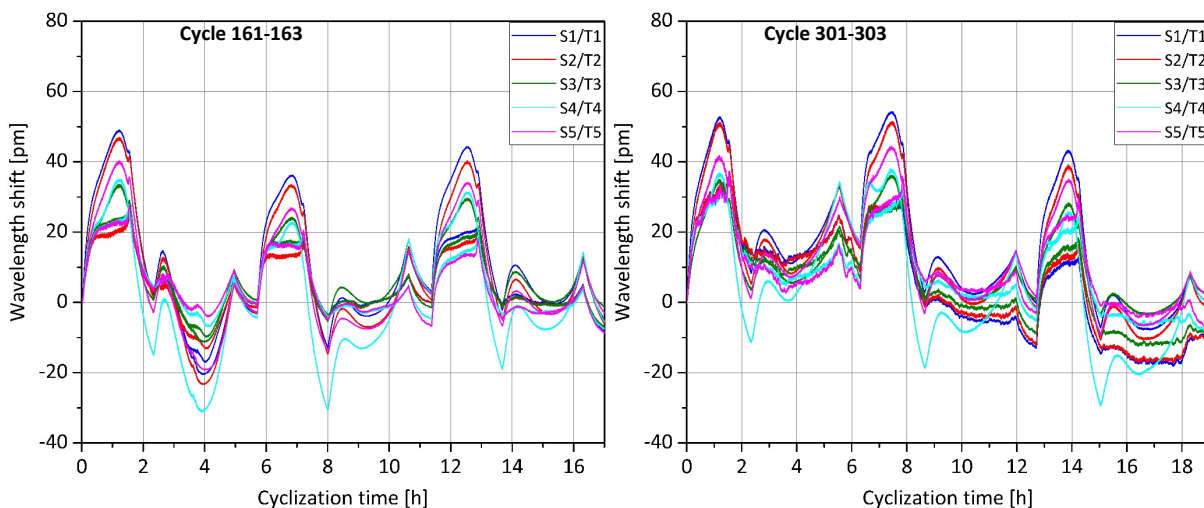
**Abbildung 4.54/4.55: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-LTO-Zelle 1 in den Umladungszyklen 201–203 sowie 301–303.**

In den gezeigten Experimentabschnitten ist die Stromrate leicht erhöht. Auffällig ist die deutlichere Signaltrennung zwischen den Dehnungs- und den Temperaturwerten. Zum Ladungsschluss tritt eine markante Temperaturerhöhung auf, welche sich auch auf die Volumenexpansion auswirkt. Die Materialausdehnung bewirkt eine doppelt so starke Wellenlängenverschiebung im Vergleich zur Temperatur, was insbesondere in den jeweiligen Endbereichen der Umladungsschritte ablesbar ist. Unverändert kann die Dehnungsüberhöhung am Punkt der Umstellung der beiden Ladephase mit einem Dehnungshub von zirka 60 pm identifiziert werden, ohne dass dies alleinig von den Temperaturwerten dargelegt wird. Der abschließend veranschaulichte Bereich mit den Zyklen 301 bis 303 weist eine geringere Homogenität der Temperaturwerte auf. Vor allem Sensor T5 liefert eine geringere Signalintensität, was sich negativ auf die Güte der Kompensation von S5 auswirkt, welches durch die Überhöhung der betreffenden Dehnungswerte angezeigt wird. Vergleichend sind in den Abbildungen 4.56 und 4.57 die Zyklen 1–3 sowie 101–103 der Leclanché-LTO-Zelle 2 aufgeführt.



**Abbildung 4.56/4.57: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-LTO-Zelle 2 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 121–123.**

Die ersten drei Zyklen sind sehr gut mit den vorherigen Untersuchungen vergleichbar. Eine Ausbildung der charakteristischen Dehnungsamplituden, eventuell durch Grenzschichtbildung, vollzieht sich bereits bis zum Zyklus 101. In den Abbildungen 4.57 und 4.58 sind die Zyklen 161–163 sowie 301–303 gezeigt.

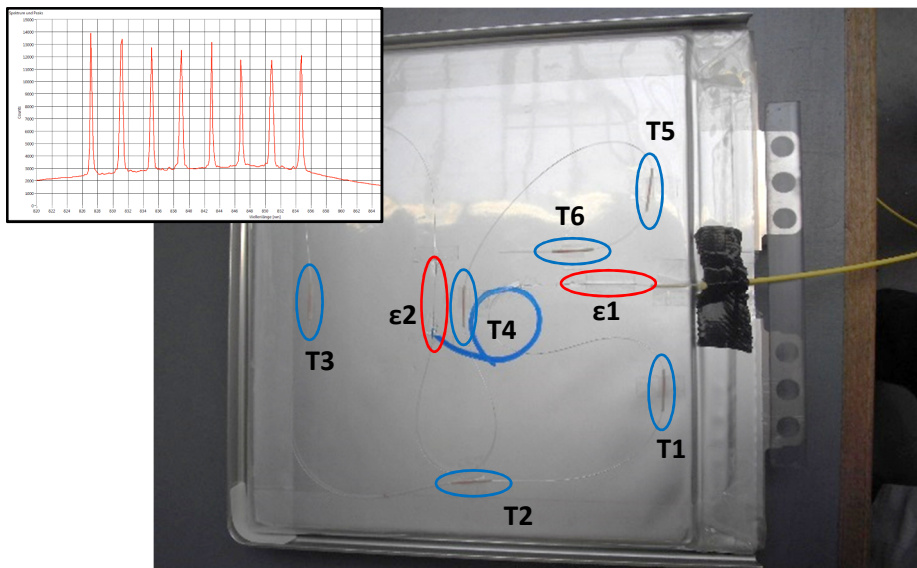


**Abbildung 4.58/4.59: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-LTO-Zelle 2 in den Umladungszyklen 161–163 sowie 301–303.**

Der festgestellte Dehnungshub beträgt ungefähr 50 pm. Im weiteren Verlauf der Zyklisierung tritt jedoch keine weitere Veränderung der Signalgestalten auf. Wie bereits zuvor vermutet ist die Eignung der Lithiumionenbatteriezellen mit Lithiumtitanat als Anodenaktivmaterial sehr gering, um eine Zustandsanalyse anhand der Variable Dehnung zu realisieren. Von den untersuchten Zellen zeigen die Li-Tec-, die Litarion- und die LG-Zellen, deren Zellchemie jeweils aus Graphit und Lithiumnickelkobaltmanganoxid gebildet wird, charakteristische und reproduzierbare Signale, mit denen eine Erkennung von zustandsrelevanten Parametern umgesetzt werden kann. Eine Einzelzellvermessung ist im Hinblick auf einen praxisnahen Einsatz der Energiespeicher nur von beschränkter Bedeutung. Die Einbindung der Sensorik in die Modulkonstruktion und deren Auslesen im laufenden Betrieb sind die entscheidenden Faktoren für die Funktionalisierung der optischen Technologie für die Zustandsanalyse. Im nachfolgenden Abschnitt wird eine mögliche Integration der Faseroptik in ein mit Pouch-Zellen bestücktes Batteriemodul dokumentiert

### 4.3 Faseroptische Dehnungs- und Temperaturmessungen im Batteriemodul

Ein Zelltyp, der die verschiedenen Eigenschaften der unterschiedlichen Zellchemien miteinander verknüpft, ist die Kokam High Power SLPB-Zelle mit einer Kapazität von 46 Ah. Als Anodenmaterial dient eine Komposition aus Graphit und Lithiumtitanat und die Kathode ist anteilig aus Lithiumnickelkobaltmanganoxid sowie Lithiumeisenphosphat zusammengesetzt. Mit einer Nennspannung von 3,7 V wird eine gravimetrische Energiedichte von 135 Wh/kg erreicht. Der Zyklisierbereich liegt zwischen 2,7 V und 4,2 V [4.9]. In Abbildung 4.60 ist die Kokam-Zelle mit der applizierten Dehnungs- und Temperatursensorelementzusammenstellung dargestellt. An den farblich markierten Messstellen sind die in einen einzigen Glasfaserstrang integrierten Bragg-Gitter eingeschrieben.



**Abbildung 4.60:** Fotografie einer Kokam-Pouch-Zelle mit einer Nennspannung von 3,7 V, einer Kapazität von 46 Ah und einer Energiedichte von 135 Wh/kg; die Zellchemie wird anodenseitig aus Graphit sowie Lithiumtitanat und kathodenseitig aus Lithiumnickelkobaltmanganoxid sowie Lithiumeisenphosphat gebildet. Die Zustandsfeldmessung wird anhand von sechs Messstellen umgesetzt. Mittig und zwischen den Stromableitern sind jeweils ein optischer Dehnungs- (rote Markierung) und ein Temperatursensor (blaue Markierung), an den beiden Elektroden je ein weiterer Temperatursensor und in den Randbereichen zwei zusätzliche Temperatursensoren positioniert. Das Reflexionssignal der insgesamt acht Sensorelemente ist im Bildeinschub aufgezeigt. Die in die Glasfaser (SM800(5.6/125), FiberCore, Großbritannien) integrierten Bragg-Gitter liegen im Wellenlängenbereich von 827–855 nm und weisen einem Abstand von jeweils 4 nm zueinander auf.



Anhand der nachfolgenden Fotografien wird der Aufbauprozess des Batteriemoduls dokumentiert. Vom Hersteller Kokam werden sogenannte *Bipacks* vorkonfiguriert, die jeweils aus einem Zellpaar bestehen. Ober- und unterseitig werden diese eingangs mit dem Glasfaserstrang ausgestattet, wobei die Lichtzuleitung zwischen den Stromableitern erfolgt. An den Dehnungsmessstellen werden die Glasfasern entmantelt, damit keine zugkraftkompensierenden Effekte zwischen dem Glasinneren und der Polymerummantelung auftreten. Die entsprechenden Bereiche sind mittels Sekundenkleber mechanisch mit dem Hüllenmaterial der Pouch-Zelle gekoppelt. Jedem Dehnungs-Bragg-Gitter ist ein temperaturkompensierendes Temperatur-Bragg-Gitter zugeordnet. Außerhalb der Zelloberfläche ist die Faser mit einer zusätzlichen polyaramidverstärkten Ummantelung zum Schutz vor einem etwaigen mechanischen Einwirken versehen.

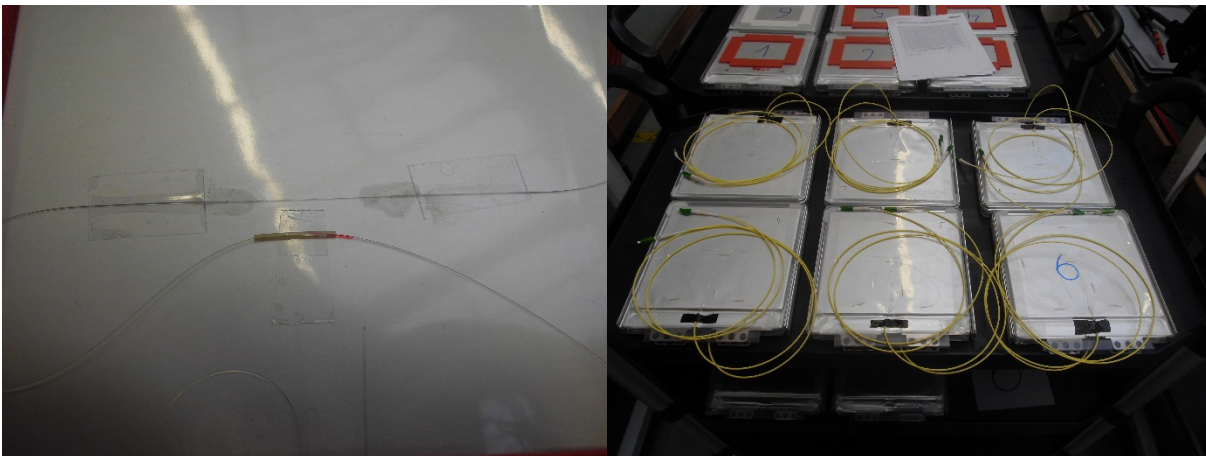


Abbildung 4.61/4.62: Detailbild einer faseroptischen Messstelle mit mechanisch gekoppeltem Dehnungssensorelement und wärmeleitrohrcheneingeschobenem Temperatursensorelement (links); beidseitig mit Glasfasersträngen ausgestattete *Bipacks* (rechts). Erkennbar sind die gelben Schutzschläuche sowie die Steckverbindungen der Glasfasern.

Da während des Zyklisierens, entsprechend der bisherigen Ausführungen, ein Ausdehnen der Zellen zu erwarten ist, wird mithilfe der Rahmenkonstruktion ein Abstand zwischen den einzelnen Einheiten eingehalten, der im Ausgangszustand mit einer Schaumstoffverklebung ausgefüllt wird.



Abbildung 4.63/4.64: Detailbild der Messlichtzuführung auf die mit einem abstandsfüllenden Schaumstoff versehene Zelloberfläche (links); mit faseroptischen Sensoren und fensterförmig angeordneten Schaumstoffverklebungen unterseitig ausgestattete *Bipacks* (rechts).

Die *Bipacks* werden im Anschluss daran in einer Pressvorrichtung zu einem Modul gestapelt, welches insgesamt aus zwölf Einzelstellen besteht. Die Lichtzuleitungen werden vorderseitig herausgeführt.



Abbildung 4.65/4.66: Stapelung der *Bipacks* in einer Pressvorrichtung (links); zu einem vollständigen Modul zusammengeführter Zellstapel (rechts).

Die vollständig bestückten Module werden zunächst seitlich verklebt und danach die Rahmenhalterungen zusammengepresst. Die Modulfront wird mit einer gelochten Abdeckung versehen, durch welche sowohl die Ableitplättchen als auch die Lichtzuleitungskabel herausgeführt werden. Die aufgebaute Speichereinheit besteht aus einer Zellreihenschaltung (Konfiguration: 12s 1p), bei der die Modulkontaktklemmen mit dem Pluspol der obersten Zelle und dem Minuspol der untersten verbunden sind, sodass sich eine Gesamtnennspannung von 44,4 V einstellt. Fernerhin ist das Gehäuse mit einer Fluidkühlleitung ausgestattet, damit im Hochleistungsbetrieb während der an den Aufbau anschließenden Charakterisierung eine konstante Temperatur zu Beginn eines Ladezyklus bewerkstelligt werden kann. Im nächsten Schritt erfolgt die Kontaktierung der Zelleiter sowie der Modulklemmen mit dem Batteriemanagementsystem, mit welchem die Zustandswerte Spannung, Strom und Ableitertemperatur jeder einzelnen Einheit überwacht werden.

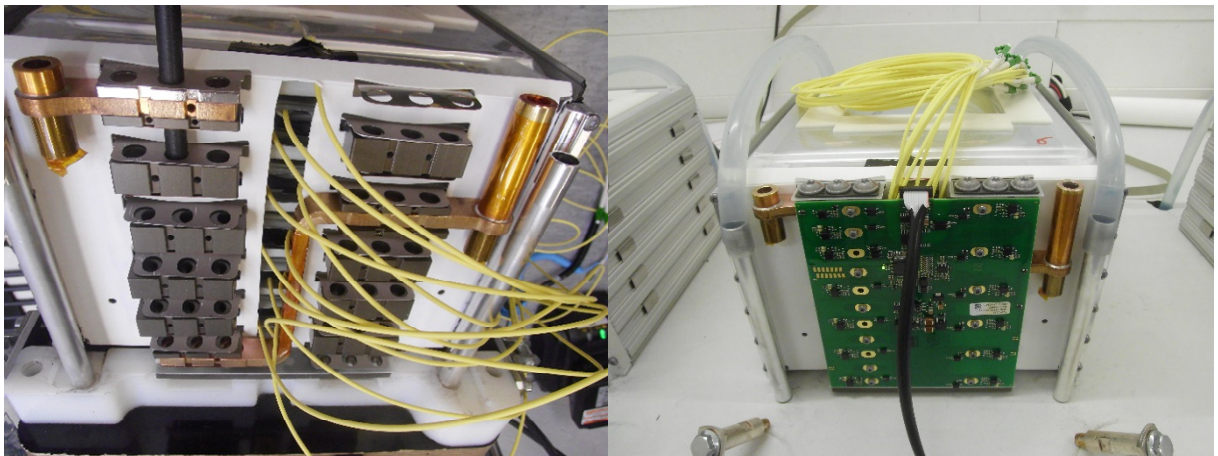
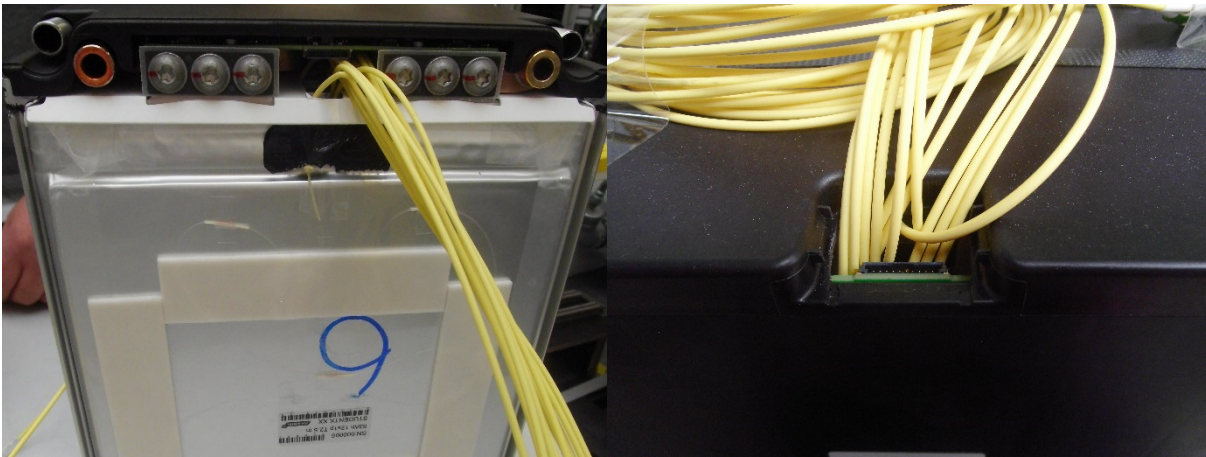


Abbildung 4.67/4.68: Batteriemodul mit aufgesetzter Abdeckung in Reihenschaltungskonfiguration (links); mit Batteriemanagement und Kühlsystem versehenes Batteriemodul (rechts).

In den daraufhin stattfindenden elektrischen und thermodynamischen Tests werden der Gesundheitszustand der Zellen und die Dichtheit der Kühlanlage untersucht. Die Glasfaserstränge werden zwischen den Stromableitern unterhalb der aufgesetzten Batteriemanagementplatine oberseitig herausgeführt. Damit es zu keiner merklichen Signalabschwächung kommt, wird auf die Einhaltung kritischer Biegeradien entsprechend der Glasfaserspezifikation geachtet. Im letzten Schritt wird das Modul mit einem Kunststoffgehäuse ausgekleidet.





**Abbildung 4.69/4.70:** Hochkant stehendes Modul mit offener Oberseite (links); Detailbild der Glasfaserdurchführung des Kunststoffgehäuses (rechts).

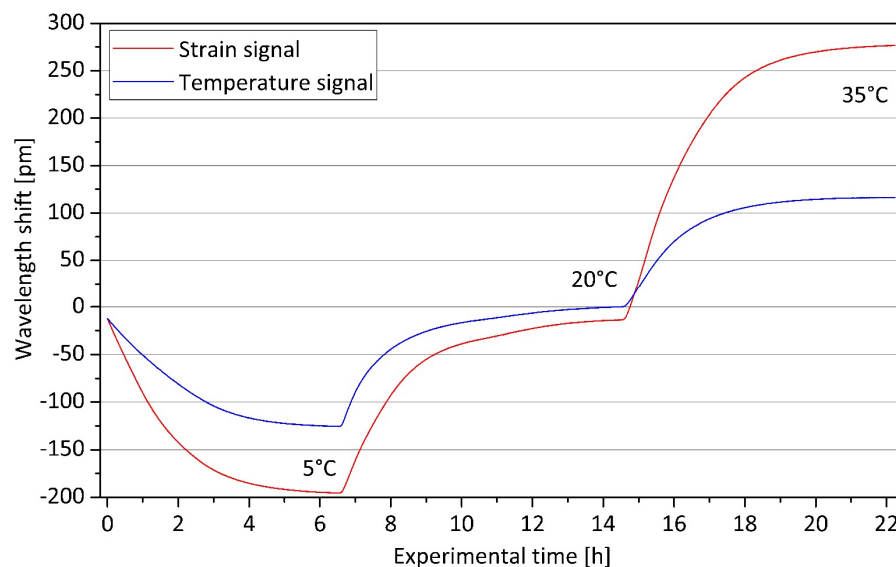
Das vollständig aufgebaute Batteriemodul mit geschlossenem Gehäuse, Abdeckungen für den Spannungsabgriff und die Kühlflüssigkeitsröhrchen sowie herausgeführten Glasfasern ist in Abbildung 4.71 gezeigt.



**Abbildung 4.71:** Batteriemodul mit faseroptischer Einzelzellüberwachung; Die Fertigung fand beim Projektpartner Akasol AG in Darmstadt (Deutschland) statt.

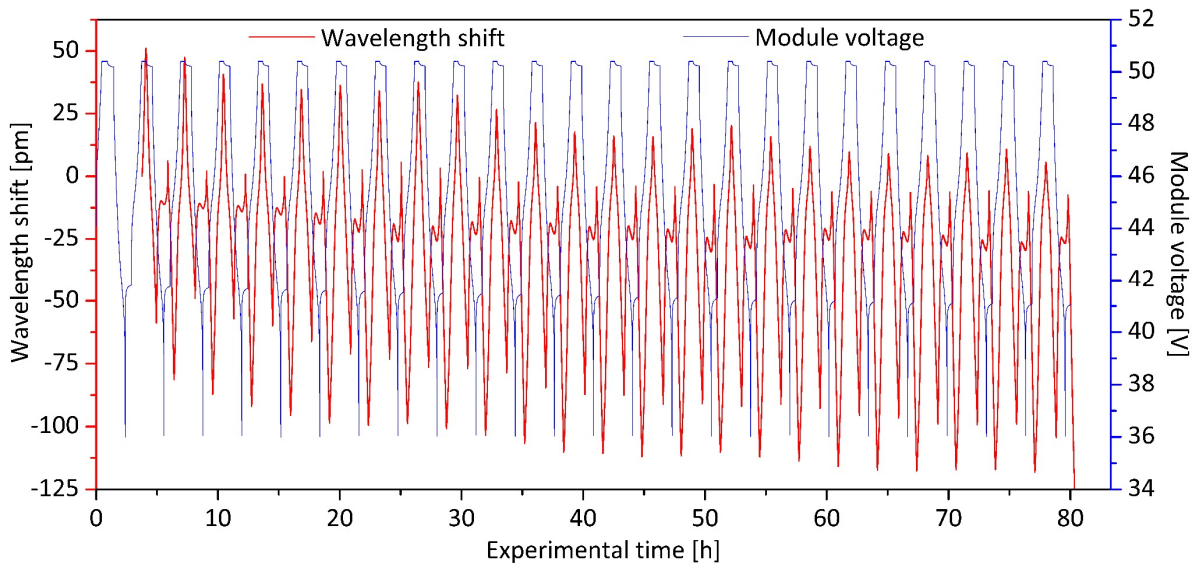
Für die Auswertung der integrierten Bragg-Sensoren wird ein in der Abteilung Faseroptische Sensorensysteme entwickeltes Interrogatorsystem eingesetzt. Dieser besteht im Wesentlichen aus Superlumineszenzdiode als Lichtquelle (EXS210037-01, Exalos, Schweiz) und einem Spektrometer (Exemplar, B&W Tek, USA), die beide über einen 50:50-Koppler verbunden sind. Das von der Superlumineszenzdiode emittierte Licht wird über den Koppler zu den Bragg-Sensoren geleitet und dort wellenspezifisch reflektiert. Zuvor ist ein faseroptischer Schalter (eol 1x16 NIR I, Leoni, Deutschland) installiert, mit dem das Messlicht auf bis zu 16 verschiedene Ausgangskanäle geleitet wird. Hierdurch können alle zwölf Faserstränge der einzelnen Zellen quasi simultan ausgelesen werden. Durch Bewegungen der Glasfasern, Vibrationen oder Temperaturveränderungen besteht die Möglichkeit, dass sich der Polarisationszustand des Messlichts ändert. Da die Reflexionseigenschaften der Bragg-Gitter polarisationsabhängig sind und, wie in den Untersuchungen des vorherigen Abschnittes gezeigt, charakteristische Zustandsänderungen mitunter eine Wellenlängenverschiebung von lediglich wenigen Pikometern hervorrufen,

ist in den Lichtweg zusätzlich eine Depolarisationseinheit eingebaut. Diese besteht aus einer Freistrahlfaserbank, die in ihrer optischen Achse zwei Hohlwellenmotoren besitzt, die mit unterschiedlicher und ausreichend hoher Drehzahl rotieren. Die Motoren selbst sind mit einer  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte (FBR-AH2, Thorlabs, USA) sowie einer  $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte (FBG-AQ2, Thorlabs, USA) ausgestattet. Erstere dreht mit einer vielfach höheren Geschwindigkeit, was zu einer schnellen und zufälligen Variation des Lichtpolarisationszustandes führt und damit zu unterschiedlichen, vom Sensor zurückreflektierten Bragg-Spektren. Das eingesetzte Spektrometer kann mehr als 900 Spektren pro Sekunde erfassen und einhergehend zur Auswerteeinheit übertragen, wo eine Mittelung von mehr als 100 Messwerten stattfindet, wodurch der Störeinfluss der Lichtpolarisation beseitigt wird. Die gemittelten Spektren werden einer Gauß-Kurvenannäherung unterzogen und die berechnete Zentralwellenlänge der einzelnen Amplituden einer bestimmten Schalterstellung und dem betreffenden Bragg-Gitter zugeordnet. Im ersten Schritt der Untersuchung findet eine Temperaturkalibrierung statt. Das Batteriemodul wird dafür in einer Temperatorkammer von 20 °C auf 5 °C abgekühlt. Daraufhin erfolgt eine Erwärmung auf zunächst 20 °C und dann auf 35 °C. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.72 dargestellt.



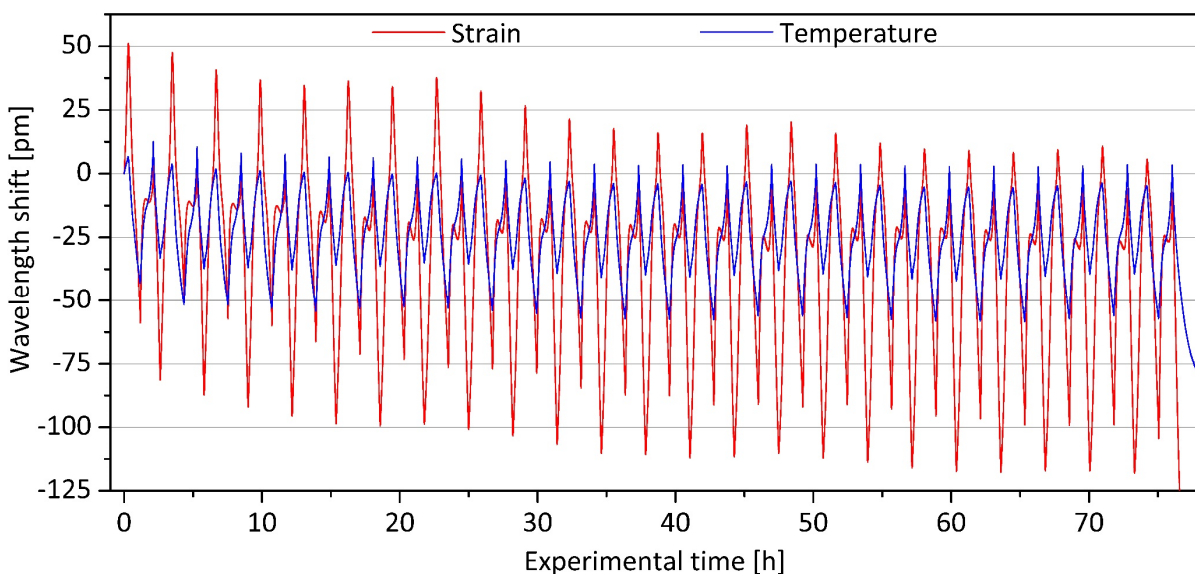
**Abbildung 4.72:** Experiment zur Temperaturkalibrierung des faseroptisch ausgestatteten Batteriemoduls; die eingestellte Temperaturfolge ist 20 °C, 5 °C, 20 °C und 35 °C. Die gezeigten Verläufe sind mit der mittig auf Zelle 7 angeordneten Messstelle ( $\epsilon_2$  und T4 nach Abbildung 4.58) aufgenommen.

Das Temperatursignal fällt durch die Abkühlung von 15 K um zirka 125 pm, die Dehnung um 200 pm. Durch den nachfolgenden Erwärmungsschritt erreicht der Temperatursensor wieder seinen Ausgangszustand während der Dehnungssensor eine Abweichung von etwa 20 pm aufzeigt. Hierdurch wird deutlich, dass die Applikation der mechanisch mit der Oberfläche des Hüllenmaterials gekoppelten Messstellen im Zustand mit den niedrigsten Werten erfolgen sollte, damit es zu keiner Stauchung des Bragg-Gitters kommt. Durch den Temperaturerhöhungsschritt um weitere 15 K erfolgt eine Wellenlängenverschiebung des Temperaturgitters um 120 pm und des Dehnungsgitters um 280 pm. Die thermische Sensitivität beträgt somit zirka 8,2 pm/K. Hierbei ist im Vergleich zum Experiment mit der Litarion-Zelle, welches in Abbildung 4.37 dargestellt ist, zu beachten, dass ein Bragg-Gitter, entsprechend der Formel 43, im Wellenlängenbereich von 850 nm eine deutlich niedrigere Wellenlängenverschiebung aufzeigt als eines bei 1.550 nm. Im Bereich zwischen 5 °C und 20 °C liegt die thermisch bedingte Dehnungsänderung bei ungefähr 13,0 pm/K, zwischen 20 °C und 35 °C bei 18,3 pm/K. Im nächsten Experimentschritt erfolgt die Zyklisierung des aufgebauten Batteriemoduls. Dazu ist in Abbildung 4.73 ist das Zyklisierungsprofil des Sensors  $\epsilon_2$  der Zelle 1 und die entsprechende Modulspannung aufgetragen.



**Abbildung 4.73:** 25 Vollzyklen des Kokam-Moduls mit den Zustandsgrößen Modulspannung und Wellenlängenverschiebung des mittig positionierten Sensors  $\epsilon_2$  der obersten Zelle 1; das optische Sensorsignal ist in dieser Darstellung nicht um den Temperaturwert kompensiert. Der aufgenommene Wellenlängenhub beträgt ungefähr 125 pm.

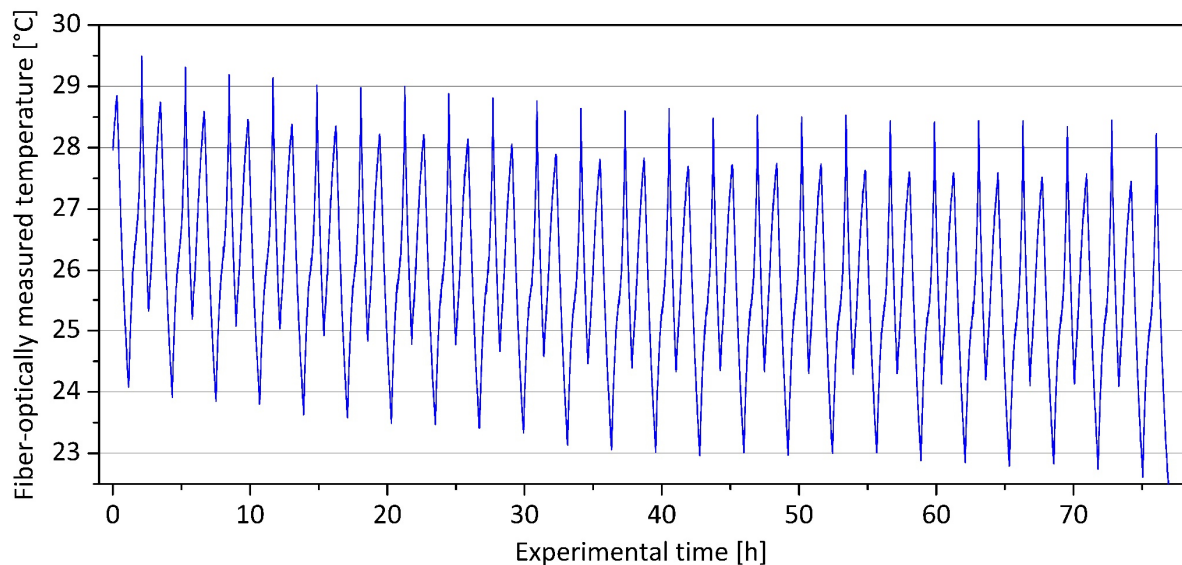
Die Sensorstelle in der Modulmitte liefert einen sehr klaren und gut mit der Spannung korrelierenden Verlauf, welcher im Folgenden genauer untersucht wird. Das Signal weist zu Beginn der Zyklisierung eine fallende Tendenz auf. Dies liegt darin begründet, dass das Modul zum Startzeitpunkt der ersten Ladung noch nicht vollständig auf die geregelte Umgebungstemperatur von 20 °C homogenisiert war. Durch den zusätzlichen Wärmeeintrag beim Umladen dauert es mehrere Stunden, bis ein Angleichen stattfindet. Für die Anfangsanalyse beträgt die eingestellte Pausenzeit zwischen den Lade- und Entladeabschnitten 30 min und die Umladerate 1C, wobei während der Ladung auf die CV-Phase verzichtet wird. Außerdem findet keine aktive Temperierung des Batteriemoduls über das interne Fluidkühlsystem, sondern nur extern über die Regelung des Temperaturschranks statt. In Abbildung 4.74 ist das bereits in der vorherigen Abbildung gezeigte, nichtkompensierte Signal des Dehnungssensors  $\epsilon_2$  dem von T4 der Zelle 1 gegenübergestellt.



**Abbildung 4.74:** Faseroptisch ermittelter Signalverlauf der oberflächenmittig positionierten Sensoren  $\epsilon_2$  und T4 der Zelle 1 im Batteriemodul; der Wellenlängenhub des Kompensationstemperatursensors beträgt etwa 55 pm.

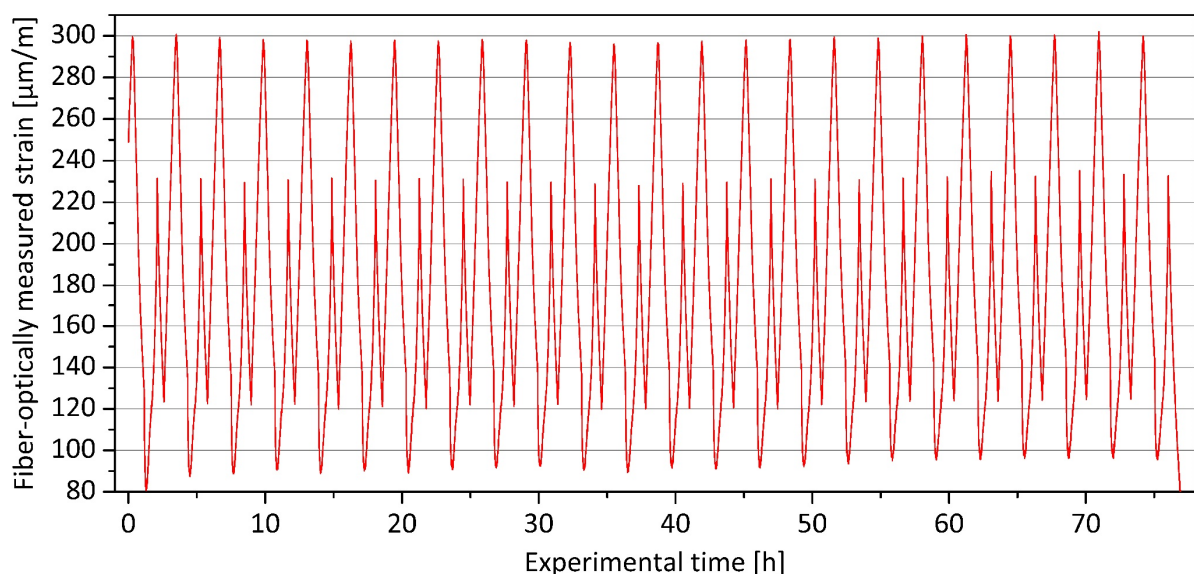


Sehr gut ist die starke Sensitivität des nichtkompensierten Dehnungssensors zu der vorherrschenden und im betrachteten Zeitraum tendenziell abfallenden Temperatur ersichtlich. Das daraus entnommene und umgerechnete Temperatursignal ist in Abbildung 4.75 aufgezeigt.



**Abbildung 4.75:** Faseroptisch gemessener Temperaturverlauf des Sensors T4 der Zelle 1 im Batteriemodul; die Temperaturtendenz ist über den betrachteten Zeitraum fallend. Nach einer weitestgehend eingetretenen Homogenisierung wird das höchste Temperaturniveau am Endpunkt der Entladung mit etwa 28,5 °C und das niedrigste in der Pause nach der Ladung mit 22,5 °C erreicht.

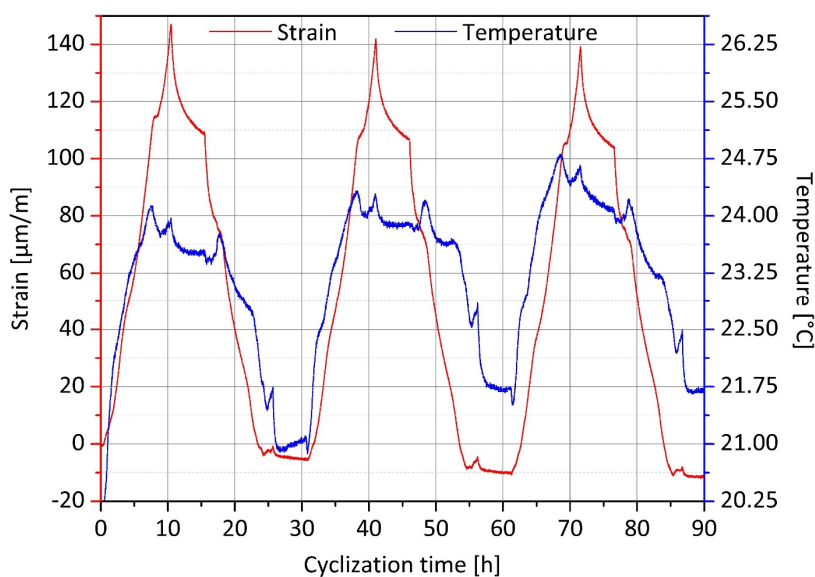
Da die Verlustwärme beim Umladen von der obersten Zelle 1 schnell abgeführt werden kann, tritt in jeder Ruhephase eine rasche Abkühlung ein, sodass es unter den beschriebenen Zyklisierparametern zu keiner temperaturbedingten Schädigung der Zellen kommt; der festgestellte Bereich zwischen 22 °C und 29 °C ist nach den Ausführungen im Kapitel 2 bestmöglich für einen degradationsarmen Betrieb von Lithiumionenbatterien. Das temperaturkompensierte und umgerechnete Dehnungssignal ist in Abbildung 4.76 dargestellt.



**Abbildung 4.76:** Faseroptisch gemessener Dehnungsverlauf des Sensors  $\epsilon_2$  der Zelle 1 im Batteriemodul; über den betrachteten Zeitraum ist das Ausdehnungsniveau näherungsweise konstant und es wird ein Dehnungshub am Ende der Ladung von etwa 200  $\mu\text{m/m}$  erreicht, wobei zu beachten ist, dass keine CV-Ladungsphase existiert.

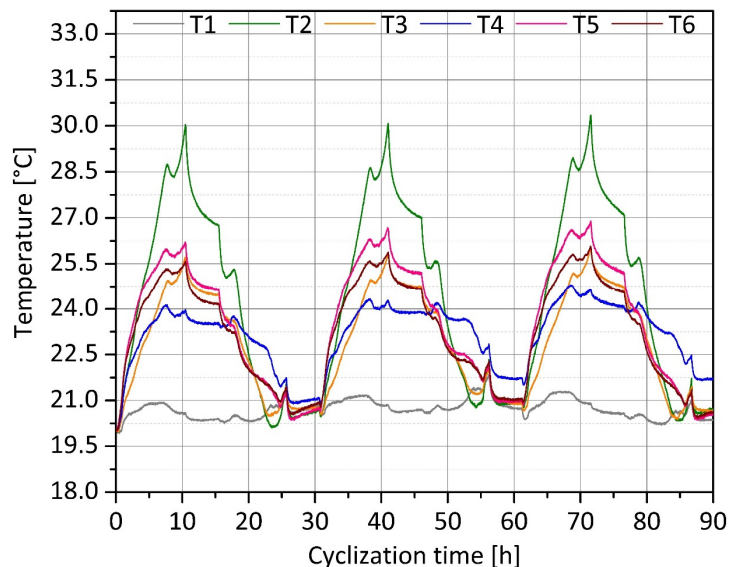
Nach dem Abzug der temperaturbedingten Wellenlängenverschiebung vom Dehnungswert ist ein äußerst gleichbleibender Verlauf erkennbar, der beispielsweise den eingangs festgestellten Trend der Signalabnahme nicht mehr aufweist. Da die Sensorapplizierung im vollständig entladenen Zustand und bei sehr niedrigen Temperaturen stattfand, wird auch zum Zeitpunkt der niedrigsten Ausdehnung, der zu Beginn der Entladungsphase auftritt, im betrachteten Bereich der Ausgangswert von  $0 \mu\text{m}/\text{m}$  nicht erreicht. Nach dem Start der Ladung steigt der Dehnungswert von ungefähr  $120 \mu\text{m}/\text{m}$  auf  $300 \mu\text{m}/\text{m}$  und fällt während der Pause bis auf  $140 \mu\text{m}/\text{m}$ . Beim Entladestart sinkt der Wert weiter bis auf zirka  $95 \mu\text{m}/\text{m}$  und steigt anschließend durch thermisch bedingte Materialausdehnung bis auf  $230 \mu\text{m}/\text{m}$ . In der darauffolgenden Pause kommt es wiederum zum Abfall auf  $120 \mu\text{m}/\text{m}$ . Hierdurch ist demonstriert, dass faseroptische Sensorik geeignet ist, um die Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur aus dem Inneren eines Batteriemoduls für eine Auswertung im Batteriemanagementsystem bereitzustellen. Dabei kann nicht nur ein Wert an den Stromleitern aufgenommen werden, sondern es ist eine komplette Feldmessung quasi in Echtzeit realisierbar, bei der auch kritische Stellen auf der Oberfläche, wie die Zellmitte oder die Position zwischen den Ableitern, erfasst werden. Die beiden wesentlichen Hindernisse beim Einsatz dieser optischen Messtechnik ist die fehlende Automatisierung der Applizierung sowie der Herstellungspreis des beschriebenen Interrogatorsystems.

Nach der Anfangscharakterisierung wird das Batteriemodul nur einer Langzeitzyklisierung unterzogen, wobei zusätzlich die aktive Flüssigkühlung zugeschaltet wird, welche ebenfalls wie die Temperatorkammer auf  $20^\circ\text{C}$  eingestellt ist. Ähnlich wie bei der Experimentabfolge im vorherigen Abschnitt erfolgt ein Wechsel aus kontinuierlicher Zyklisierung und Messzyklisierung. Mit einer Umladerate von 3C ohne eine CV-Ladephase und mit einer Pausenzeit von 30 min zwischen den einzelnen Abschnitten werden unterbrechungsfrei 100 Vollzyklen absolviert, an welche sich jeweils drei Messzyklen anschließen. Diese werden mit einer Umladerate von 0,1C, ebenfalls ohne CV-Phase und mit einer Pausenzeit von 5 h durchgeführt, um den thermischen Einfluss der Materialausdehnung möglichst weitestgehend zu unterdrücken. In Folgenden wird das Dehnungsverhalten im Detail untersucht, wobei die in der Modulmitte positionierte Zelle 7 exemplarisch gewählt wird. Der gezeigte Dehnungsverlauf wird durch Auslesens des Sensors  $\epsilon_2$  generiert. Zu Experimentbeginn wird das Modul zehnmal nach den Parametern der Messzyklisierung vollständig umgeladen. Die Zyklen 8–10 sind faseroptisch erfasst und in Abbildung 4.77 dargestellt.



**Abbildung 4.77:** Faseroptisch auf der Zelle 7 im Batteriemodul mit den Sensoren  $\epsilon_2$  und T4 generierte Messwerte der Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur in den Zyklen 8–10.

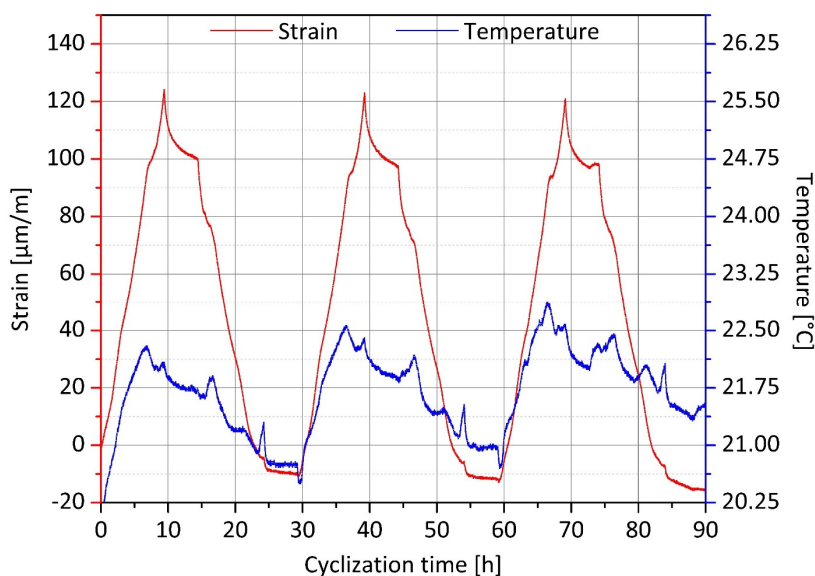
Mit dem Start der Ladung steigt die Dehnung bis  $10\text{ }\mu\text{m/m}$  zunächst langsam und anschließend deutlich beschleunigt. Bei zirka  $40\text{ }\mu\text{m/m}$  tritt ein Knick im Messwertverlauf auf. Besonders markant ist die bei etwa  $115\text{ }\mu\text{m/m}$  erkennbare kurzfristige Stagnation des Dehnungsanstieges. Der Dehnungshub während der drei dargestellten Zyklen beträgt ungefähr  $150\text{ }\mu\text{m/m}$  und wird am Ende des Ladevorgangs erreicht. In der anschließenden Pause relaxiert die Zelle bis  $110\text{ }\mu\text{m/m}$ . Mit dem Start der Entladung kommt es zu einem raschen Abfall bis auf  $80\text{ }\mu\text{m/m}$ , wo ein Knick im Signalverlauf feststellbar ist. Weitere markante Punkte existieren bei  $45\text{ }\mu\text{m/m}$  und  $25\text{ }\mu\text{m/m}$ . Aufgrund der aktiven Temperaturregulierung bleibt der typische Dehnungsanstieg infolge der thermisch bedingten Materialausdehnung aus. Es ist nur ein sehr kleines lokales Maximum am Ende der Entladung detektierbar. Dies wird auch durch Betrachtung des Temperaturverlaufes deutlich, in welchem keine signifikante Erwärmung während der Entladung ablesbar ist, was der in Abbildung 4.75 gezeigten Kurve, die ohne Aktivkühlung aufgenommen ist, entgegensteht. Die mit den Zyklen einhergehenden Amplituden im Temperatursignal sind nicht durch das Zellverhalten erklärbar. Vor allem die angezeigte Abkühlung in der Entladungsphase ist nicht realistisch, sodass davon ausgegangen werden muss, dass die Messwerte Dehnungsüberlagert sind. Zur weiteren Analyse sind in Abbildung 4.78 die Verläufe aller auf der Oberfläche der Zelle 7 positionierten Temperatursensoren gegenübergestellt.



**Abbildung 4.78:** Faseroptisch auf der Zelle 7 im Batteriemodul mit den Sensoren T1 bis T6 gemessene Oberflächenfeldtemperatur in den Zyklen 8–10.

Die beiden blauen Kurven der Abbildungen 4.77 und 4.78 sind identisch. Es ist offensichtlich, dass, abgesehen vom Sensor T1, alle Temperatursensoren anteilig das Dehnungssignal messen. Es wird vermutet, dass es durch das Aufbringen der Schaumstoffklebestreifen zu einer Fixierung der freiliegenden Glasfaser kommt, sodass sich auch auf die Bragg-Gitter in den Wärmeleitröhrchen Volumenexpansionseffekte auswirken. Eine Erwärmung der Zelle um  $5\text{--}10\text{ K}$ , wie von den Messstellen angezeigt, ist bei der angelegten, geringen Stromrate nicht zu erwarten. In den an Zelle 1 generierten Messwerten tritt dieser ungewünschte Effekt nicht auf, da die oberste Einheit nicht mit einer Abstandsfüllung versehen ist. Für zukünftige Messungen innerhalb eines Moduls muss darauf geachtet werden im Bereich der Temperatur-Bragg-Gitter eine freie Beweglichkeit der Glasfaser zu gewährleisten. Hierfür sollte zum einen die Form und Positionierung der Verklebungen an die Verlegung der optischen Sensoren angepasst und zum anderen die Laufbahn des Messlichts optimiert werden. Zwischen den einzelnen Temperaturmessstellen kann beispielsweise durch das Einhalten eines größeren Abstandes innerhalb der

Glasfaser ein höherer Freiheitsgrad in der Beweglichkeit geschaffen werden. Entsprechend des auf der Oberfläche umgesetzten Verlegungsmusters stehen vor allem die Sensoren T2, T3 und T6 unter dem Einfluss der Schaumstofffixierung. Dennoch zeigt auch der Sensor T5 eine verstärkte Dehnungsabhängigkeit. Dies ist mit den in Abbildung 4.60 erkennbaren, vergleichsweise engen Biegeradien der Lichtleiterbahn im Endbereich erklärbar, was zu einer gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen Abschnitte bei Zugbeanspruchung infolge der Zellausdehnung führt. Nichtsdestominder ist anhand der Messwerte des Sensors T1 ablesbar, dass es während der Messzyklisierung zu keiner merklichen Zellerwärmung kommt; die ableiternahe Position dieser Messstelle weist erwartungsgemäß die höchsten lokalen Temperaturen innerhalb des Oberflächenprofils auf. Nach einer kontinuierlich durchgeführten Zyklisierung mit 100 vollständigen Umladungen nach den zuvor beschriebenen Parametern werden die Messzyklen 111–113 erneut faseroptisch erfasst. Der entsprechende Verlauf des Dehnungssensors ist in Abbildung 4.79 gezeigt.



**Abbildung 4.79:** Faseroptisch auf der Zelle 7 im Batteriemodul mit den Sensoren  $\epsilon 2$  und T4 generierte Messwerte der Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur in den Zyklen 111–113.

Während der grundsätzliche Verlauf des Dehnungssignals weitestgehend unverändert bleibt, ist deutlich ein geringerer Dehnungshub von zirka 125  $\mu\text{m}/\text{m}$  feststellbar. Markante Punkte auf einem höheren Dehnungsniveau treten gegenüber der ersten Messreihe bei überproportional niedrigeren Dehnungswerten auf, sodass die gesamte Kurve gestaucht wirkt. In der Phase der Ladung sind die Änderungen der Expansionsrate bei den Messwerten 10  $\mu\text{m}/\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}/\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}/\text{m}$  lokalisierbar, während der Entladung bei 100  $\mu\text{m}/\text{m}$ , 70  $\mu\text{m}/\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}/\text{m}$  und 25  $\mu\text{m}/\text{m}$ . Der Dehnungshub nimmt um 25  $\mu\text{m}/\text{m}$  ab, die Punkte im mittleren Dehnungsniveau sinken dagegen lediglich um 10–15  $\mu\text{m}/\text{m}$ . Obschon nach wie vor der Dehnungseinfluss auf das Profil des Temperatursignals erkennbar ist, liegt die angezeigte Erwärmung in der Ladephase nur noch bei etwa 2 K. Die Temperaturerhöhung zum Entladungsende ist nur rudimentär ausgeprägt. Der aufgenommene Messwertausschlag entspricht einer tatsächlichen Erwärmung, da keine überlagernde Ausdehnung in diesem Abschnitt zu erwarten ist. Die Verläufe aller Temperatursensoren im betrachteten Zeitraum sind in der Abbildung 4.80 aufgetragen. Die Sensoren T1 und T4 weisen die geringste Abhängigkeit von der Volumenänderung auf. Wie zuvor erwartet unterliegen die direkt beklebten Sensoren T2 und T3 am stärksten dem Quereinfluss. Auch die Wechselwirkung der nebeneinanderliegenden Sensoren T5 und T6 ist ablesbar.

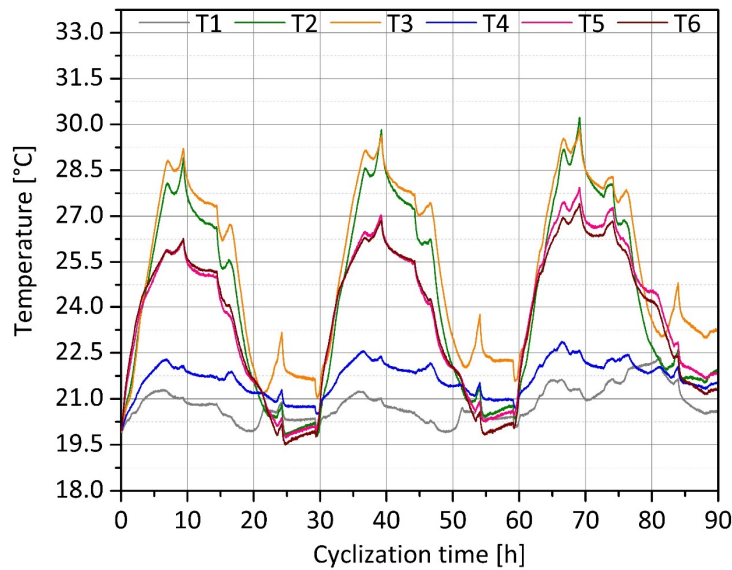


Abbildung 4.80: Faseroptisch auf der Zelle 7 im Batteriemodul mit den Sensoren T1 bis T6 gemessene Oberflächenfeldtemperatur in den Zyklen 111–113.

Im nächsten Untersuchungsabschnitt werden erneut 100 Vollzyklen absolviert und anschließend drei Messzyklen durchgeführt. In Abbildung 4.81 ist der Dehnungsverlauf in den Zyklen 214–216 aufgetragen.

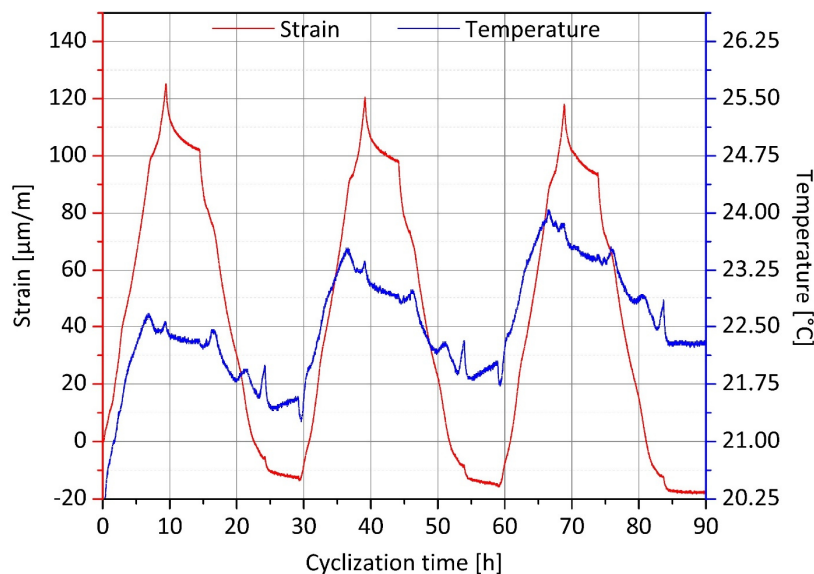


Abbildung 4.81: Faseroptisch auf der Zelle 7 im Batteriemodul mit den Sensoren  $\epsilon_2$  und T4 generierte Messwerte der Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur in den Zyklen 214–216.

Gegenüber dem vorherig betrachteten Zyklenbereich ist im Signalprofil kein wesentlicher Unterschied ablesbar. Sowohl Dehnungshub als auch die Position der markanten Punkte sind nahezu identisch. Interessant ist das am Temperatursensor zu beobachtende und reproduzierbare Verhalten mit jedem Messzyklus ein höheres Temperaturniveau von etwa 0,5 K anzuzeigen. Es ist davon auszugehen, dass es während der betrachteten 90 h tatsächlich zu einer leichten Erhöhung der Temperatur im Inneren des Moduls kommt. Vor jedem Experimentabschnitt mit faseroptischer Analyse wird eine ausreichende Pausenzeit gewährt, damit eine homogene Temperatur von 20 °C angenommen werden kann und kein undefinierbarer Einfluss durch die vorherigen Schnellzyklisierung stattfindet. Die nächste Messperiode mit den Zyklen 317–319 ist in Abbildung 4.82 dargestellt.



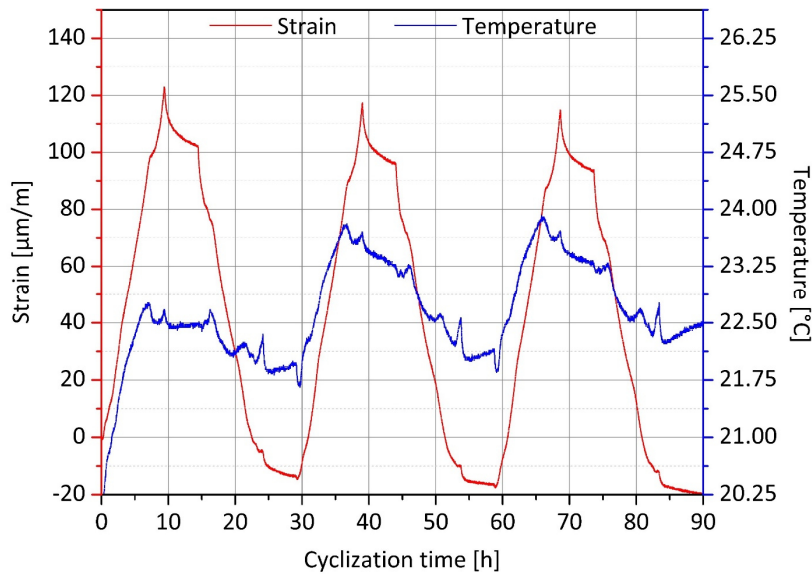


Abbildung 4.82: Faseroptisch auf der Zelle 7 im Batteriemodul mit den Sensoren  $\epsilon 2$  und T4 generierte Messwerte der Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur in den Zyklen 317–319.

Weder im Bereich der Zyklen 317–319 noch in der darauffolgenden Phase mit den Zyklen 420–422, welche in der Abbildung 4.83 dargestellt ist, ist eine signifikante Signaländerung festzustellen, die auf eine etwaige Degradation hindeutet. Sowohl der Dehnungshub als auch das proportionale Verhältnis der identifizierten Punkte bleibt unverändert.

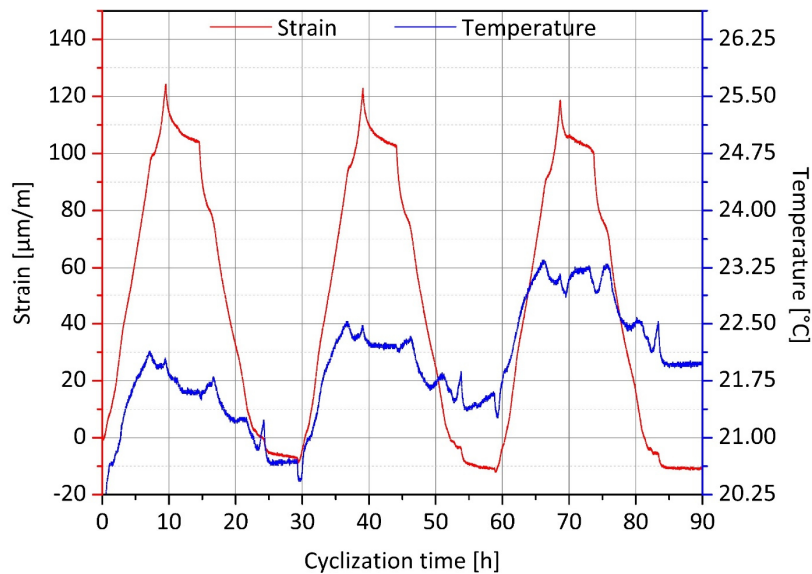
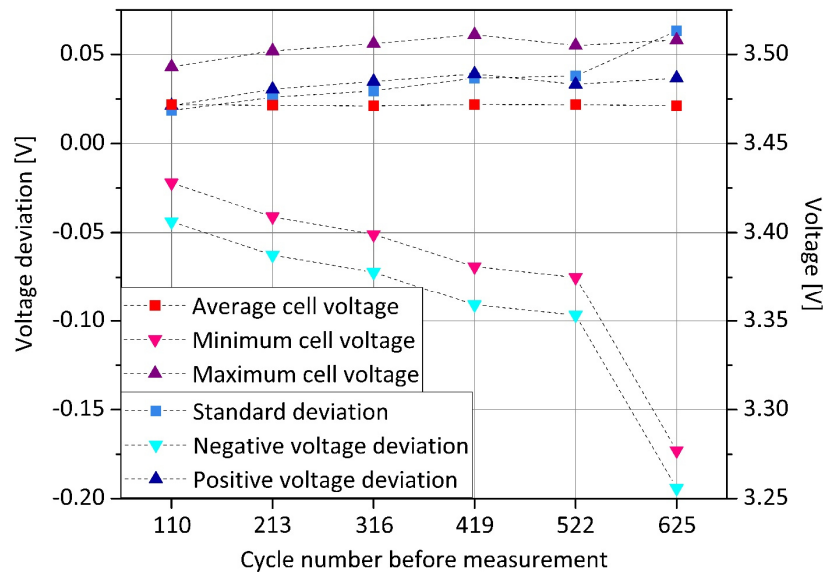


Abbildung 4.83: Faseroptisch auf der Zelle 7 im Batteriemodul mit den Sensoren  $\epsilon 2$  und T4 generierte Messwerte der Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur in den Zyklen 420–422.

Im Anschluss an diese Messung erfolgt eine gleichsame Weiterführung der Experimentabfolge bis zur Zyklenzahl 625, wobei kein faseroptisches Messsystem mehr zur Verfügung stand. Zusätzlich zur Bestimmung der Dehnungs- und Temperaturwerte auf den Oberflächen werden am Ende jeder Schnellzyklenperiode stets alle zwölf Einzelzellspannungen gemessen. Nach dem Erreichen der Ladeschlussspannung bei einer Entladerate von 3C relaxieren die Zellspannung im Mittel auf einen Wert von 3,47 V, wobei die Nennspannung der Kokam-Zellen 3,7 V beträgt. Wegen der hohen beaufschlagten Stromrate findet weder eine vollständige Ladung noch eine tiefe Entladung statt, da die Zelleistungs-

fähigkeit vom Lithiumionendiffusionsvermögen begrenzt wird. Die Messreihe zu den Einzelzellspannungen ist mithilfe der Abbildung 4.84 dargestellt.



**Abbildung 4.84:** Messung der zwölf Einzelzellspannungen innerhalb des Batteriemoduls nach jeweils erfolgter Schnellzyklisierungsphase; hierbei werden 100 Vollzyklen mit einer Umladerate von 3C absolviert. Der letzte Schritt dabei ist eine Entladung. Aufgeführt sind die mittlere Zellspannung, die minimale sowie maximale Zellspannung, die Standardabweichung der Zellspannungen und die höchste negative sowie positive Abweichung von der mittleren Zellspannung.

Für das mit dem Batteriemodul verbundene Ladegerät ist ausschließlich die Modulspannung das den Lade- und Entladeschluss festlegende Kriterium. Unabhängig von der verfügbaren Kapazität wird die Entladung beim Erreichen der Endspannung abgebrochen. Aufgrund der Zellverschaltung wird die Gesamtspannung aus der Summe der Einzelzellspannungen gebildet. Über die vollständige Messreihe hinweg relaxieren die einzelnen Spannungswerte nach dem Entladeschluss im Mittelwert unverändert. Es fällt jedoch auf, dass die maximal und minimal gemessene Spannung fortwährend auseinanderlaufen. Dies wird auch durch die kontinuierlich ansteigende Standardabweichung angezeigt. Nach dem Zyklus 110 beträgt der niedrigste Zellspannungswert 3,43 V, nach dem Zyklus 625 nur noch 3,27 V. Vor allem die Abweichung im negativen Bereich ist signifikant, was gleichbedeutend mit einem niedrigeren Ladezustand nach dem Erreichen der Abschaltkriterien ist. Je ungleicher der Gesundheitszustand innerhalb einer Serienschaltung, desto früher erreichen geschädigte Zellen den Entladeschlusspunkt. Da aber die Gesamtspannung entscheidend ist, findet eine Tiefentladung der betreffenden Einheiten statt, wodurch es zu einer stetigen Degradation kommt. Dies wird durch den stark fallenden Wert der negativen Spannungsabweichung von der mittleren Zellspannung angezeigt.

Mithilfe der erläuterten Experiments konnte erstmalig eine faseroptische Zustandsbestimmung der Messgrößen Dehnung und Temperatur innerhalb eines Batteriemoduls realisiert werden. Insgesamt wurden 96 Sensorstellen integriert, wobei sich die Verlegung der Glasfasern für die Temperaturstellen als ungünstig erwiesen hat, da es durch das Einbringen von Schaumstoffverklebungen zu einer Fixierung der Lichtleiterbahnen kam, weswegen eine Querempfindlichkeit gegenüber der Volumenänderung der Zellen bestand. Die faseroptische Messung wurde bis zum Zyklus 422 durchgeführt. Hierbei konnte keine Degradation anhand des Dehnungssignals festgestellt werden, obwohl die Messungen der Einzelzellspannungen eine Inhomogenität der Gesundheitszustände im Zellverbund anzeigen, die jedoch vor allem erst nach dem Zyklus 522 signifikant ausgeprägt ist. Für die hierauf aufbauenden Experimente ist es erforderlich die Messergebnisse des Dehnungssignals mit den Entladekapazitäten der Einzelzellen zu vergleichen. Dafür wird ein funktionalisiertes Batteriemanagementsystem benötigt, mit

welchem permanent einzelne Werte ausgelesen werden können. Zur Darstellung einer zukünftigen Alterungsuntersuchung sollten fernerhin mehrere gleichartige Module aufgebaut werden, die bei verschiedenen Umladeraten und Regeltemperaturen getestet werden.

Nach dem gegenwärtigen Technologiestand der faseroptischen Sensorsysteme im Hinblick auf die Sensorapplizierung und Signalauswertung ist im praxisnahen Einsatz für Batterieanwendungen bislang nur eine Erkennung des Sicherheitszustandes zuverlässig realisierbar, der sich durch die Volumenvergrößerung einer einzelnen Zelle über den während der Normalzyklisierung festgestellten Wert des Dehnungshubs oder bei einer übermäßigen lokalen Erwärmung verändert. Obschon gewiss mithilfe der derzeit eingeleiteten Forschungsinitiativen in Kürze auch eine belastbare Analyse des Lade- und Gesundheitszustandes mit optischen Verfahren bewerkstelligt werden wird, obliegen einer extern auf dem Hüllenmaterial stattfindenden Zustandsmessung stets hinderliche Beschränkungen. Einerseits kommt es durch äußere Einflüsse zu Signalstörungen und andererseits überlagern sich einzelne zellinterne Effekte, was eine Degradationszuordnung erschwert. Darüber hinaus ist die Signalerfassung am Messplatz verzögert beziehungsweise unscharf, da Zustandsänderungen am Ort der Reaktion erst nach erfolgter Wärmeleitung oder Ausgleichvorgängen im Materialgefüge wahrgenommen werden können. Das Einbringen eines sensorischen Fremdkörpers in das Zellinnere wird von den Herstellern in der Regel abgelehnt, da eine Inhomogenisierung der elektrochemischen Prozesse und damit eine beschleunigte Alterung vermutet wird. Für die in situ Zustandserfassung von Batteriezellen und die Trennung von anoden- und kathodenseitigen Vorgängen bei verschiedenen Beladungsparametern wäre eine realisierte Direktmessung in Reaktionsnähe jedoch überaus zweckdienlich. Aus diesem Grund wird im nächsten Abschnitt die Entwicklung eines zellinternen optischen Sensors vorgestellt, mit welchem das unmittelbare Ausdehnungsverhalten der Anode untersucht werden kann. Dies ist auch für ein zukünftiges Anlernen Neuronaler Netzwerke zur Batteriezustandsprognose entscheidend, da mit der zusätzlich geschaffenen Informationsbreite ein umfassenderer Datengrundstock gebildet werden kann.

## 4.4 Dehnungsmessung im Anodenmaterial

### 4.4.1 Herstellung optischer Sensoren für korrosive Messumgebungen

Glasfasern bestehen aus einem lichtführenden Glaskern und umgebenden Glasmantel sowie einer Polymerbeschichtung für eine erhöhte mechanische Stabilität. Für spezifische Anwendungen werden Spezialglasfasern hergestellt, die hinsichtlich ihres Aufbaus Unterschiede aufweisen. Kohlenstoffbeschichtete Glasfasern beispielsweise werden in der Öl- und Gasförderung eingesetzt. Aufgrund der vorherrschenden rauen Umgebungsbedingungen kommt es zu einer starken Degradation von Standardlichtleitern, da Wasserstoff in den Kern eindringt und folglich die lichtleitenden Eigenschaften beeinträchtigt werden, was als sogenannte Wasserstoffverdunkelung bezeichnet wird. Mithilfe der zusätzlichen Kohlenstoffschicht zwischen dem Glasinneren und der Polymerhülle kann das Hindurchdiffundieren von Wasserstoffatomen verhindert oder zumindest verzögert werden. Zur Realisierung von optischen Messungen im Anodenmaterial sind derartige Glasfasern ebenfalls applizierbar, da das Aktivmaterial der Anode mit der Zusatzbeschichtung des Lichtleiters aufgrund der Materialgleichheit eine zyklenfeste Verbindung eingeht. Ein Problem ist die Integration von photonischen Sensorelementen in den Glaskern. Bislang gab es zwei Herstellungsverfahren für Bragg-Gitter in kohlenstoffbeschichteten Fasern. Beim *Strip-and-Recoat*-Prozess wird die Beschichtung durch chemisches Ätzen oder mechanisches Entmanteln entfernt und das Bragg-Gitter über eine Phasenmaske [4.10] in den Faserkern pro-



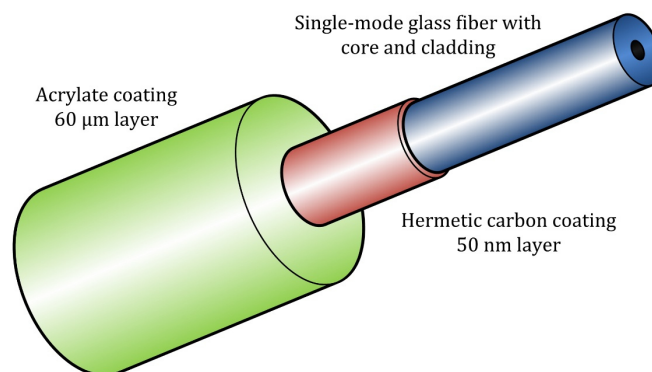
zessiert. Anschließend erfolgt eine erneute Beschichtung des Glasinneren. Die hermetische Schutzfunktion gegenüber Wasserstoff wurde bereits auch an kohlenstoffbeschichteten Glasfasern ohne Polymerumhüllung mit Bragg-Gittern demonstriert, die mit UV-Laserapplikationsphasenmasken ohne eine Neubeschichtung prozessiert wurden [4.11]. Als Polymermaterial für kommerzielle Glasfasern existiert entweder Acrylat oder Polyimid. Die hohen Kosten für ein erneutes Auftragen der Kohlenstoff/Acrylat- oder Kohlenstoff/Polyimidschicht und die daraus resultierende geringere mechanische Stabilität des optischen Sensors sind jedoch beim *Strip-and-Recoat*-Prozess nachteilig [4.12]. Als Alternative wurden Ziehturmgitteverfahren entwickelt, bei denen die Bragg-Gitter direkt während der Glasfaserproduktion vor dem Aufbringen der Beschichtung appliziert werden. Die Hauptprobleme bei dieser Technik sind das geringe erreichbare Reflexionsvermögen der Sensorgitter und die niedrigen Freiheitsgrade für individuelle Anwendungsanforderungen [4.13]. Für die Experimente zur Dehnungsmessung im Anodenmaterial von Lithiumionenbatteriezellen wird ein optischer Sensor mit hoher mechanischer Stabilität, guten Bragg-Reflexionseigenschaften und flexiblem Herstellungsverfahren benötigt. Die dafür notwendige Entwicklung wird im Folgenden vorgestellt.

Als Fertigungsmethode für die Faser-Bragg-Gitter wird wie in den zuvor erläuterten Experimenten die Punkt-zu-Punkt-Prozessierung gewählt, mit der mit einer Beschichtung versehene Standardtelekommunikationsfasern mit Femtosekundenlaserpulsen direkt beschrieben werden können [4.14]. Es ist fernerhin möglich, nahezu beliebige Gitterstrukturen [4.15] und sogar zusätzliche Wellenleiter [4.16] in Glasfasern zu erzeugen, was für den nächsten Abschnitt relevant ist. Dieses äußerst flexible Verfahren kann auf alle transparenten Faserbeschichtungen angewendet werden. Es muss keine Vor- oder Nachbearbeitung, wie zum Beispiel das Entmanteln oder Neubeschichten der Glasfaser, durchgeführt werden. Ein bisheriges Hindernis bei der Anwendung der Punkt-zu-Punkt-Fertigung ist die geringe Transparenz der Kohlenstoffschicht für die Laserbearbeitungswellenlänge von 800 nm. Erstmals wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine reproduzierbare und beschädigungsfreie Herstellung von hochreflektierenden Bragg-Gittern durch die Kohlenstoffbeschichtung von Glasfasern realisiert. Für die Experimente erfolgt die Direktprozessierung der optischen Sensoren sowohl in kohlenstoff-/polyimid- als auch kohlenstoff-/acrylatbeschichtete Einmoden-Fasern mit einem germaniumdotierten Quarzglaskern als auch in eine kohlenstoff-/polyimidbeschichtete Faser mit einem reinen Quarzglaskern. Da insbesondere Germanosilikatkernfasern zur Bildung von molekularen Bindungen mit eindiffundierenden Substanzen neigen, was zu einer Dämpfung der Lichtleitung führt, werden in dieser Arbeit kohlenstoffbeschichtete Glasfasern mit einem reinen Quarzglaskern verwendet. Aufgrund der Fertigungsprozessflexibilität der Punkt-für-Punkt-Methode besteht die Möglichkeit Bragg-Gitter mit Femtosekundenlaserpulsen in entsprechende Rohfasern einzuschreiben.

Mit dem am Fraunhofer Heinrich-Hertz-Institut in der Abteilung Faseroptische Sensorsysteme entwickelt optischen Sensorverarbeitungsverfahren erfolgt die Prozessierung der Bragg-Gitter in die für dieses Experiment ausgewählten Spezialglasfasern. Als Femtosekundenpulslaser wird der Ti:Saphir Tsunami/Spitfire pro (Spectra-Physics, USA) eingesetzt. Die Rohglasfaser wird auf einer dreidimensionalen, computergesteuerten mobilen Fahrbühne (N-565.260 Linear Translation Stage, Physikalische Instrumente, Deutschland) fixiert und nähert sich nacheinander den vorgegebenen Gitterpositionen. Bei Erreichen der jeweiligen Gitterposition wird ein Laserimpuls von einer Objektivlinse mit einer numerischen Apertur von 0,6 (LD Plan-Neofluar 40x, Zeiss, Deutschland) in den Lichtleitkern der Glasfaser übertragen und fokussiert. Mithilfe der automatischen Bilderfassung erkennt das System selbstständig den Faserkern, sofern die Faser eine transparente Beschichtung aufweist. Aufgrund der daraus resultierenden Bewegungsfreiheitsgrade können verschiedene Gitterformen wie Phasenverschiebung, Chirp und Apodisierung erzeugt werden, um den unterschiedlichsten Sensoranforderungen gerecht zu werden. Auf diese Weise besteht auch die Möglichkeit, eine große Anzahl von Bragg-Sensoren mit

unterschiedlichen Reflexionswellenlängen durch Anpassung der Gitterkonstante in eine einzige Glasfaser einzuschreiben. Die Intensität der Bragg-Reflexionen wird durch die Stärke der Materialänderung der einzelnen Gitterpunkte und die Länge des Gitters gesteuert, die durch die Anzahl der beschrifteten Punkte und deren Abstand zueinander bestimmt wird. Erstere wird durch Einstellen der Laserpulsenergie sowie der Pulslänge bestimmt, was mit einem Autokorrelator (Model 109, Spectra-Physics, USA) gemessen wird.

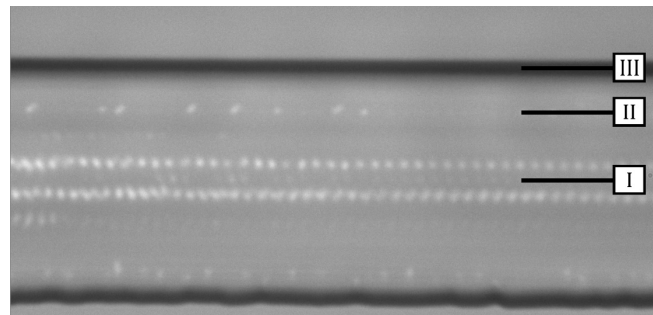
Für die Verarbeitbarkeit der intransparenten kohlenstoffbeschichteten Fasern im Punkt-zu-Punkt-Prozessierverfahren wurde in der Abteilung Faseroptische Sensorsysteme ein kontrastbasiertes Fokussierungsprogramm entwickelt, das eine genaue Faserpositionsbestimmung durchführen kann. Durch die Iteration von Fokuspunktcontraständerungen im Zusammenspiel der Faserhaltungsfahrbühne mit dem Objektiv wird die Position des optisch größten Faserdurchmessers identifiziert. Der Faserkern befindet sich dann in der Mitte der beiden auftretenden Faserkanten in der Richtung senkrecht zum Laserstrahl. Unter diesem Hintergrund wird im Experiment bei einer konstanten Längsbewegung der Faser die Laserpulsenergie allmählich erhöht, bis das hermetische Schutzmaterial durchdrungen wird, um die Bragg-Bedingung durch die damit einhergehende Materialänderung zu erfüllen. Während herkömmliche Glasfasern mit einer transparenten Beschichtung bei einer Laserbearbeitungswellenlänge von 800 nm und einer Pulslänge von 90 fs eine Pulsenergie von zirka 80 nJ benötigen, um eine ausreichende Materialwechselwirkung zu erreichen, sind für die kohlenstoffbeschichteten Fasern mindestens 370 nJ erforderlich. In der Literatur wird die Durchlässigkeit einer 50 nm Kohlenstoffschicht für Licht der Wellenlängen 800 nm mit 0,33 [4.17] angegeben. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie durch die eingestellte Pulsenergie angezeigt. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit werden drei kohlenstoffbeschichtete Fasern ausgewählt. Zur erstmaligen Herstellung eines reproduzierbaren Faser-Bragg-Gitters mittels Punkt-für-Punkt-Fertigungsmethode wird die Glasfaser SM1250SC(10/125)CP (Fibercore, Großbritannien), in der Folge abgekürzt mit C, mit einem reinen Siliziumdioxidkern mit dem Durchmesser 10  $\mu\text{m}$  und einer als Hüllenmaterial fungierenden Polyimidbeschichtung von 15  $\mu\text{m}$ , verwendet. Aufgrund der begrenzten Materialverfügbarkeit werden für die eingangs durchgeführte Parameterbestimmung die ebenfalls kohlenstoffbeschichteten Fasern SMFHA (Corning, USA) (CA) und SMT-A1310J (OFS, USA) (CP) eingesetzt, die jeweils aus einem 9  $\mu\text{m}$  lichtleitenden, germaniumdotierten Kern sowie einer 60  $\mu\text{m}$  Acrylat- beziehungsweise einer 15  $\mu\text{m}$  Polyimidschicht bestehen. Die drei Fasertypen C, CA und CP weisen einen Durchmesser des Glasinneren von 125  $\mu\text{m}$  auf und sind fernerhin an der Glas-Polymer-Grenzfläche mit einer zusätzlichen Kohlenstoffschicht von 50 nm versehen. Eine Explosionsskizze der Querschnittskonfiguration der Faser CA mit der hermetischen Kohlenstoffbeschichtung ist in Abbildung 4.85 dargestellt.



**Abbildung 4.85:** Mehrschichtige Querschnittsdarstellung der Glasfaser Corning SMFHA (CA) mit einer 60  $\mu\text{m}$  dicken Acrylatschicht und einer hermetischen Kohlenstoffschicht von 50 nm; das zusätzliche Schutzelement soll verhindern, dass glasdegradierende Substanzen in den inneren Glasbereich eindringen.

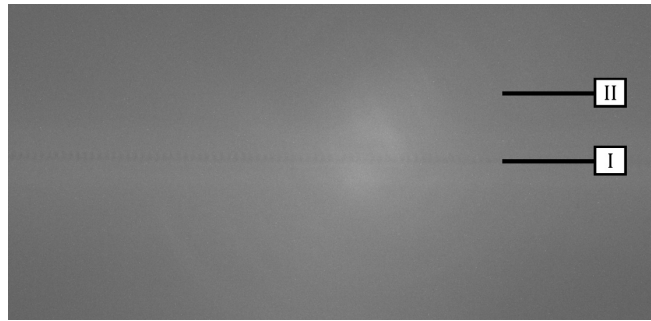
Acrylat als Beschichtungsmaterial für handelsübliche Fasern ist sowohl im sichtbaren als auch im Arbeitswellenlängenbereich des FemtosekundenpulsLasers transparent und je nach genauer Zusammensetzung bis 85 °C oder 150 °C temperaturstabil [4.18]. Es ist jedoch hydrophil und quillt bei längerem Gebrauch unter Umgebungsbedingungen auf. Dies kann die mechanische Festigkeit der eigentlichen Faser verringern oder zu einer Ablösung der Schutzschicht führen. Eine Polyimid-Schutzschicht hingegen ist für Anwendungen in einem höheren Temperaturbereich bis 300 °C [4.19] geeignet. Das gelbliche Material ist deutlich härter als Acrylat und kann nur durch starke Säuren, Plasmabehandlung oder Abflammen vom Glasinneren entfernt werden.

Im Folgenden wird der Einfluss des Laserenergieeintrags für die Kohlenstoffbeschichtungen auf Acrylat- und Polyimidbasis dargestellt. Da die hier verwendeten hermetischen Faserbeschichtungen nur eine begrenzte Transparenz für Licht im sichtbaren Bereich aufweisen, können die Bilder der verarbeiteten Materialien nur mit außergewöhnlich hoher Kameraempfindlichkeit und Belichtungszeit aufgenommen werden. Während der Prozessierung kommt es auch bei geringster Empfindlichkeitseinstellung zu einer starken Überbelichtung der Kamera durch die hohe Bearbeitungsenergie. Ein Ausschnitt der durch die Bearbeitung resultierenden Oberfläche der mit Kohlenstoff und Acrylat beschichteten Faser CA ist in Abbildung 4.86 gezeigt. Als Fertigungsparameter werden eine Pulswiederholrate von 50 Hz, eine Pulslänge von 90 fs und eine Pulsenergie von 450 nJ, gemessen hinter der Objektivlinse, eingestellt. Das Gitter hat eine Periode dritter Ordnung, was zu einem Gitterpunktabstand von zirka 1,5 µm führt. Der Durchmesser des Fokussierpunktes des Laserpulses für diese und vergleichbare Glasfasern beträgt etwa 0,7 µm.



**Abbildung 4.86:** Bildausschnitt einer Lichtmikroskopie von 20 µm Höhe um den Glasfaserkern der SMFHA (Corning, USA) (CA) aus Sicht der Laserbearbeitung; aufgrund der Kohlenstoffsicht kann die Kernstruktur, deren Position durch die Markierung II gekennzeichnet ist, nicht visualisiert werden. Deutlich erkennbar ist der Zerstörungstreifen in der Acrylatbeschichtung (gekennzeichnet durch die Markierung III), der durch den hohen Energieeintrag beim Aufbau der Gitterstruktur (Markierung I) verursacht wird. Die Bildebene ist leicht versetzt zur Laserfokusebene, weshalb vermeintlich drei Gitterlinien entstehen.

Es ist offensichtlich, dass im Laserfokusbereich von zirka 14 µm ein Schmelzen der weniger temperaturstabilen Acrylatschicht hervorgerufen wird. Auch das Profil des beschrifteten Bragg-Gitters ist gut zu erkennen. Das sichtbare Erscheinungsbild mehrerer paralleler Linien deutet auf ein überlagertes Beugungsmuster hin. In Abbildung 4.87 ist das Faserkernbild der mit Kohlenstoff und Polyimid beschichteten Glasfaser CP gezeigt. Für die Fertigung werden die gleichen Parameter wie bei der vorherige Prozessierung angewendet. Im Gegensatz zur Faser CA ist kein Materialaufschmelzen im Einflussbereich des Laserfokus zu erkennen. In der Mitte des Oberflächenausschnitts ist das horizontale Bragg-Gitter trotz des geringen Kontrasts noch deutlich als gestrichelte Linie sichtbar.



**Abbildung 4.87:** Bildausschnitt einer Lichtmikroskopie von 20  $\mu\text{m}$  Höhe um den Glasfaserkern der SMT-A1310J (OFS, USA) (CP); aufgrund der Kohlenstoffschicht kann die Kernstruktur, deren Position durch die Markierung II gekennzeichnet ist, nicht visualisiert werden. Die Bildebene und die Laserfokusebene stimmen überein, sodass die Gitterstruktur an der Position der Markierung I als die einzig erkennbare Linie in Erscheinung tritt.

Um den mithilfe der Abbildungen 4.86 und 4.87 visualisierten Unterschied der verschiedenen Beschichtungen weiter zu analysieren, werden rasterelektronenstrahlmikroskopische Aufnahmen von den Kohlenstoffschichten der beiden Fasertypen CA und CP an den Eintrittspunkten der Laserpulse angefertigt. Dafür werden eingangs die Polymerbeschichtungen entfernt, sodass die Kohlenstoffschicht freiliegt. Darüber hinaus wird eine Elementaranalyse durchgeführt, um Abweichungen in der Zusammensetzung der Schutzschicht zu erkennen. Die erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 4.88 dargestellt. Auf der Faser CA kann eine klare Verarbeitungsspur des Laserstrahls beobachtet werden. In diesem charakteristischen Bereich nimmt auch die Kohlenstoffkonzentration ab, während die des Sauerstoffs zunimmt. Durch die Energieabsorption der Kohlenstoffschicht sowie die steigende Energiedichte des fokussierten Laserstrahls, abhängig von der Eindringtiefe, kommt es in unmittelbarer Glasnähe zu einem Schmelzen der innersten Acrylatschicht. Aufgrund der hohen Pulswiederholrate von 50 Hz findet keine instantane Erstarrung des Acrylats statt. Durch den hohen Energieeintrag und die flüssige Phase ist eine Kohlenstoffdiffusion in die Acrylatschicht möglich, sodass der betreffende Bereich der Kohlenstoffschicht in der späteren Verarbeitung zusammen mit der Polymerbeschichtung entfernt werden. Eine Quantifizierung der einzelnen Konzentrationen ist mit den verfügbaren Instrumenten nicht zuverlässig möglich. Dennoch kann nachgewiesen werden, dass es keine vollständige Ablösung der schützenden Kohlenstoffschicht gibt. Es ist daher davon auszugehen, dass die Funktionalität der Glasfaser unverändert bleibt. Als Quellen für den zusätzlich erfassten Sauerstoff können entweder Rückstände der Acrylatschicht oder die Glasoberfläche dienen. Im Elementverteilungsbild von Silizium können jedoch keine entsprechenden Unregelmäßigkeiten beobachtet werden. Denkbar ist auch, dass der Sauerstoff aus der unmittelbaren Reaktion der unbeschichteten Faser mit der Umgebungsluft stammt. Ein völlig anderes Verhalten bei gleichen Verarbeitungsparametern zeigt die Faser CP. Durch die höhere Temperaturbeständigkeit des Polyimids kommt es nicht zum Schmelzen des polymeren Beschichtungsmaterials. Eine Schwächung der Kohlenstoffschutzschicht, ähnlich der vorhergehend beschriebenen, mit Kohlenstoff und Acrylat beschichteten Faser CA, tritt nicht auf. Die Laserpulse dringen daher in den Glasbereich der mit Kohlenstoff und Polyimid beschichteten Faser CP ein ohne die Schutzschicht zu beschädigen. Somit sind keine Materialveränderungen an der Kohlenstoffoberfläche zu beobachten. Der Aspekt der Degradation durch den Laserpulseneintrag wird anhand der Durchführung eines Experiments in einer Wasserstoffatmosphäre im Detail im Verlauf dieses Abschnitts untersucht.

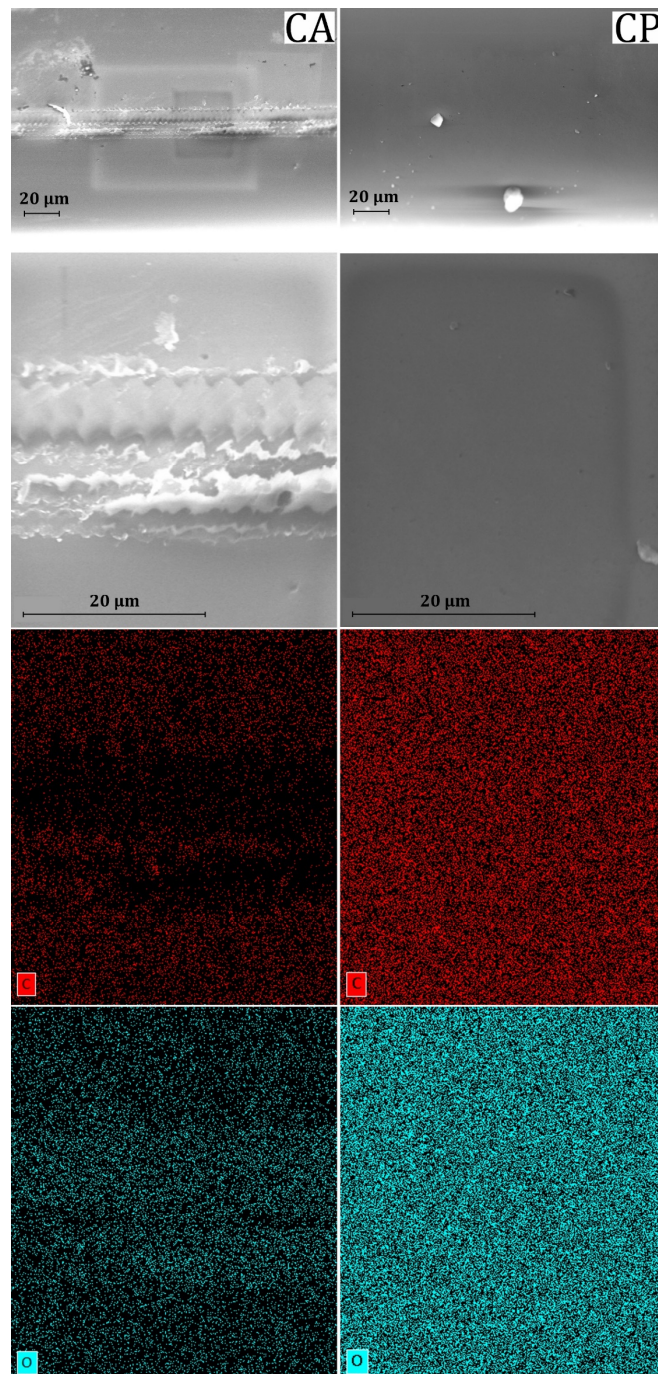
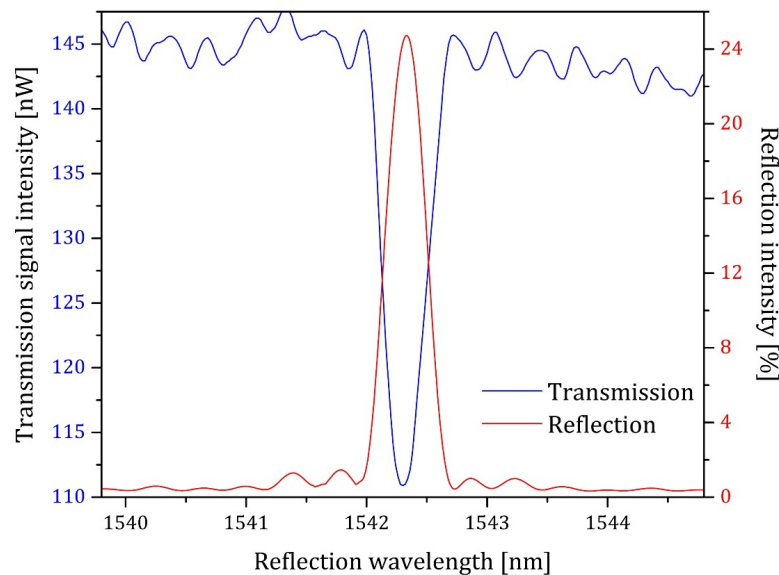


Abbildung 4.88: Rasterelektronenstrahlmikroskopische Aufnahmen der Kohlenstoffbeschichtungsoberfläche der Fasern SMFHA (Corning, USA) (CA) im linken Bildabschnitt und SMT-A1310J (OFS, USA) (CP) im rechten Bildabschnitt nach Entfernung der Polymerbeschichtung; in der ersten Reihe zeigen die Übersichtsbilder die Eintrittsebene der Laserpulse in die Kohlenstoffsicht der beiden Fasern (Vergrößerungsfaktor: 500x). Die rechteckige Reflexion, die in der Mitte des linken oberen Bildes sichtbar ist, ist ein Artefakt des Mikroskopdetektors. In der zweiten Bildreihe sind dieselben Ausschnitte ausgewählt und vergrößert (Vergrößerungsfaktor: 2500x). Aus beiden Bereichen wird mit der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) eine Elementverteilungsdarstellung von Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) bestimmt. Je mehr Pixel in ihrer jeweiligen Farbe auftreten, desto höher ist die Konzentration des zugeordneten Elements im relevanten Bereich.

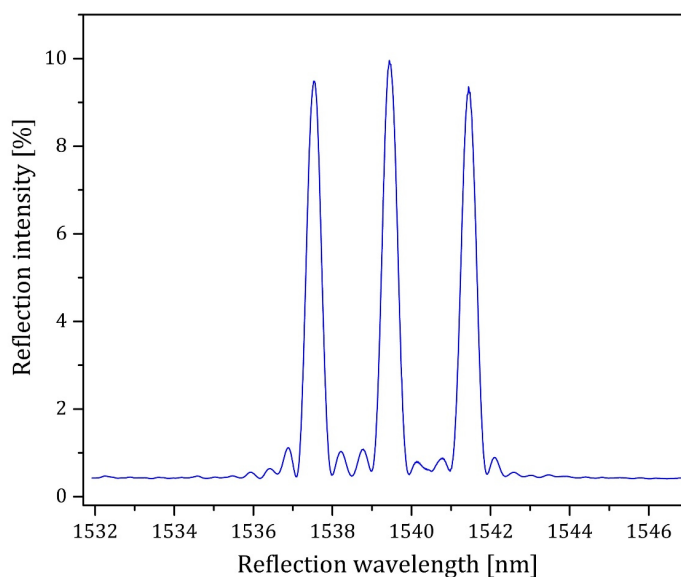
Um die Reproduzierbarkeit der Fertigung der Bragg-Gitter in kohlenstoffbeschichtete Glasfasern bewerten zu können, soll ein Faserstrang mit drei gleichwertigen Sensorelementen produziert werden. Für diese Untersuchung wird die Faser C mit reinem Quarzglas als Kernmaterial verwendet. Mit einer eingestellten Laserpulsenergie von 450 nJ, gemessen nach der Objektivlinse, wird zunächst ein Bragg-Gitter mit einer Reflektivität von zirka 25% mit dem Punkt-zu-Punkt-Schreibverfahren hergestellt, ohne

die Polymerbeschichtung zu entfernen. Das entsprechende Transmissions- und Reflexionsspektrum ist in Abbildung 4.89 dargestellt. Die Messung erfolgt mit einem optischen Interrogator mit einer Auflösung von 100 pm (Optical Spectrum Analyzer AQ6370B, Yokogawa, Japan).



**Abbildung 4.89:** Transmissions- und Reflexionsspektrum eines einzelnen Bragg-Gitters dritter Ordnung, welches in die kohlenstoffbeschichteten Faser SM1250SC(10/125)CP (Fibercore, Großbritannien) (C) integriert ist. Der jeweilige optische Sensor besteht aus zirka 3600 einzelnen Brechungsindexvariationspunkten mit einem Abstand von 1,5  $\mu\text{m}$ , was zu einer gesamten Gitterlänge von 5,4 mm führt. Die Reflektivität wird aus dem Intensitätsabfall zwischen Minimum und Maximum der Hauptlichtmode durch Transmissionsmessung der Glasfaser bestimmt. Der induzierte Streuverlust beträgt weniger als 8 %. Die Gitterlänge und das Reflexionsvermögen führen zu einer effektiven Brechungsindexdifferenz von  $6,6 \times 10^{-4}$ .

Unter den gleichen Herstellungsbedingungen wird durch Reduzierung der Anzahl der Gitterpunkte eine Zielreflektivität von 10% angenähert, um unnötige Beschädigungen der Beschichtung zu vermeiden. Für die Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Sensorproduktion werden drei gleichsame Bragg-Gitter mit einem Wellenlängenabstand zueinander von 2 nm mithilfe des automatisierten Prozesses in die kohlenstoffbeschichtete Faser C eingeschrieben. Das betreffende Reflexionsspektrum ist in Abbildung 4.90 dargestellt.



**Abbildung 4.90:** Reflexionsspektrum einer Sensoranordnung mit drei äquivalenten Faser-Bragg-Gittern mit einem Wellenlängenabstand von 2 nm in der kohlenstoffbeschichteten Faser SM1250SC(10/125)CP (Fibercore, Großbritannien) (C).



Die auftretende Streuung ist etwas höher als bei transparenten Standardglasfasern, jedoch unverändert komfortabel in einem unkritischen Bereich für eine sichere Interrogatorauswertung. Die durchgeführten Testwiederholungen ergeben eine Abweichung der Reflexionsintensitätshöhe von weniger als  $\pm 15\%$ , was die Zuverlässigkeit der Kernpositionserfassung und die Materialhomogenität des Lichtwellenleiters anzeigt. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden nun genutzt, um Faser-Bragg-Gitter mit den gleichen Eigenschaften in die ausgewählten Fasertypen CP und CA mit Kohlenstoff- und Polyimid- beziehungsweise Kohlenstoff- und Acrylatbeschichtung zu integrieren. Die Degradationsresistenz wird anschließend im Wasserstoffexperiment anhand einer etwaig auftretenden Wasserstoffverdunkelung untersucht. Um eine Übersicht über die in diesem Abschnitt verwendeten Glasfasertypen zu geben, sind in Tabelle 4.1 die jeweiligen Proben und die zugehörigen Eigenschaften aufgeführt.

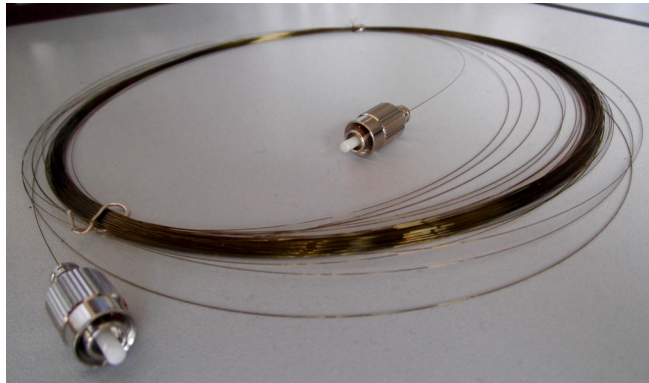
**Tabelle 4.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Glasfasertypen; Faser C wird für die erstmalige Herstellung von Faser-Bragg-Gittern in kohlenstoffbeschichtete Glasfasern im Punkt-zu-Punkt-Schreibverfahren verwendet. Für das Wasserstoffdegradationsexperiment werden die Fasern CP, CA, P und A ausgewählt.**

Hersteller	Bezeichnung	Kerndotierung	Beschichtungsmaterial	Beschichtungsdicke	Abkürzung
Fibercore	SM1250SC (10/125)CP	Quarzglas	Kohlenstoff/Polyimid	15,0 $\mu\text{m}$	C
OFS	SMT-A1310J	3,0 mol% Ge-dotiert	Kohlenstoff/Polyimid	15,0 $\mu\text{m}$	CP
Corning	SMFHA	3,5 mol% Ge-dotiert	Kohlenstoff/Acrylat	60,0 $\mu\text{m}$	CA
Leoni	SMF1310 9/125	3,5 mol% Ge-dotiert	Polyimid	25,0 $\mu\text{m}$	P
Prysmian	G.652.D	3,5 mol% Ge-dotiert	Acrylat	58,5 $\mu\text{m}$	A

Insbesondere der Grad der Kerndotierung von Germanium ist entscheidend für die anschließende Studie über das Altern in einer degradierenden Umgebung, da dieser die Alterungsrate direkt beeinflusst. Die Schichtdicke der Polymerbeschichtung ist dagegen vermutlich von untergeordneter Bedeutung. Mit der in der Abteilung Faseroptische Sensorsysteme entwickelten Faser-Bragg-Gitter-Verarbeitungstechnik können optische Sensoren in alle Lichtwellenleiter integriert werden, die bei der verwendeten Femtosekundenlaserbetriebswellenlänge von 800 nm eine ausreichende Transparenz aufweisen. Zur Untersuchung der Degradation in einer Wasserstoffatmosphäre werden sowohl die beiden germaniumdotierten Standardeinmodenglasfasern G.652.D (Prysmian, Italien) (A) mit einer Acrylatbeschichtung von 58,5  $\mu\text{m}$  und SMF1310 9/125 (Leoni, Deutschland) (P) mit einer Polyimidbeschichtung von 25  $\mu\text{m}$  sowie die beiden, bereits vorab prozessierten Spezialeinmodenfasern CP und CA ausgewählt. Alle vier Fasertypen haben die gleichen Abmessungen hinsichtlich ihres Glaskerns und -mantels. Mit dem Fasern CP und CA werden zunächst Sensorherstellungstests durchgeführt, damit die jeweils notwendigen Fertigungsparameter genau bekannt sind und die Faser-Bragg-Gitter mit den gewünschten Eigenschaften für das Wasserstoffexpositionsexperiment verarbeitet werden konnten. Um identische Degradationsbedingungen zu gewährleisten, werden alle Brechungsindexänderungsgitterpunkte der Bragg-Sensoren so hergestellt, dass sie sich genau in der Mitte der Glasfaserkerne befinden; es wird beispielsweise keine Apodisierung angewendet. Um die Glasfaserproben für die finale Sensorintegration und Installation in der Reaktionskammer vorzubereiten, werden gewickelte, 50 m lange Abschnitte der ausgewählten Fasertypen vorbereitet. In Abbildung 4.91 ist eine Faserprobe von CP



exemplarisch dargestellt. Da die Beschichtung der Glasfaser einen entscheidenden Einfluss auf die Degradationsempfindlichkeit der Lichtwellenleiter hat, wird nun die Widerstandsfähigkeit der vier einzelnen Fasertypen in einer aggressiven wasserstoffreichen Atmosphäre getestet. Die Umgebungstemperatur ist dabei erhöht, da die hermetische Beschaffenheit der Kohlenstoffbeschichtung bei Erwärmung grundsätzlich abnimmt.



**Abbildung 4.91:** Ein gewickelter, 50 m langer Faserabschnitt der SMT-A1310J (OFS, USA) (CP), welcher für die Femtosekundenlaserbearbeitung vorbereitet ist. Die resultierenden 100 Wicklungen weisen eine an die Experimentreaktionskammer angepasste Größe auf. Um die Reflexionsintensitäten anhand einer Transmissionsmessung zu kalibrieren, wird die Probe auf beiden Seiten mit Steckverbindern konfektioniert.

Das Ziel des Wasserstoffexperimentes ist darzustellen wie schnell Schadmoleküle in den lichtleitenden Teil der mit den verschiedenen Schutzmaterialien Acrylat, Polyimid und Kohlenstoff beschichteten Fasern eindringen und welche negativen Auswirkungen dies auf die zu erwartende mögliche Einsatzdauer des Lichtwellenleiters hat. Dabei soll untersucht werden, ob der Prozess der Sensorintegration durch Femtosekundenlaserbearbeitung für die Langzeitresistenz der Schutzschicht, insbesondere an den Sensorpositionen, nachteilig ist. Alle Faserproben werden gleichermaßen mit vier äquivalenten Faser-Bragg-Gittern bei den Reflexionswellenlängen 1.540 nm, 1.545 nm, 1.550 nm und 1.555 nm ausgestattet. Die Reflektivität wird jeweils auf 10% eingestellt. Um einen Vergleichswert zu erzeugen, werden für das Experiment zwei Sensoren (1.550 nm und 1.555 nm) am Faserende in der Wasserstoffatmosphäre und die beiden anderen (1.540 nm und 1.545 nm) im Faseranfangsbereich in nichtreaktiver, normaler Luftatmosphäre positioniert. Während die jeweiligen Sensorpaare direkt nebeneinanderliegen, befindet sich zwischen Gitter 1.545 nm und Gitter 1.550 nm der gewickelte Faserabschnitt von 48 m, welcher ebenfalls vollständig unter dem Einfluss der aggressiven Wasserstoffumgebung steht. Der gesamte Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.92 mithilfe einer schematischen Darstellung des Prüfverfahrens gezeigt.

Die dargestellte Reaktionskammer ist zylindrisch geformt und hat einen Innendurchmesser von 91 mm und eine Höhe von 207 mm. Die Kammer besteht aus einer Edelstahlwand mit einer Dicke von 10 mm. In dem teflonabgedichteten Gehäusedeckel, der oben angeschraubt ist, wird ein Metallstecker eingesetzt, der als Glasfaserdurchführung dient. Die Proben der Fasern P, A, CP und CA werden fixiert und mit Epoxidharz versiegelt. Zusätzlich wird ein Thermistor durchgeführt, um die Reaktorinnentemperatur auf 86 °C mittels der darunterliegenden Heizplatte zu regeln. Für eine gleichmäßige Wärmeübertragung wird das Edelstahlgefäß in ein Wasserbad gestellt. Die im Experiment angewandte erhöhte Temperatur dient der Reaktionsbeschleunigung aufgrund der angeregten Bewegung der Wasserstoffmoleküle. Durch die seitliche Gaszuleitung wird die fertig montierte und abgedichtete Kammer zunächst vakuumiert, anschließend mit Wasserstoff gefüllt und wieder vakuumiert. Anschließend wird

ein konstanter Gasdruck von 1,2 bar in reiner Wasserstoffatmosphäre angelegt. Durch eine kontinuierliche Gaszufuhr werden entweichende Moleküle sofort nachgeführt, ohne dass es zu einem Eintrag von Fremdteichen kommt. Während der gesamten Experimentlaufzeit von 240 h werden weder die Sensoren bewegt noch die Umgebungstemperatur verändert, damit lichtpolarisationsbedingten Signaländerungen minimieren werden.

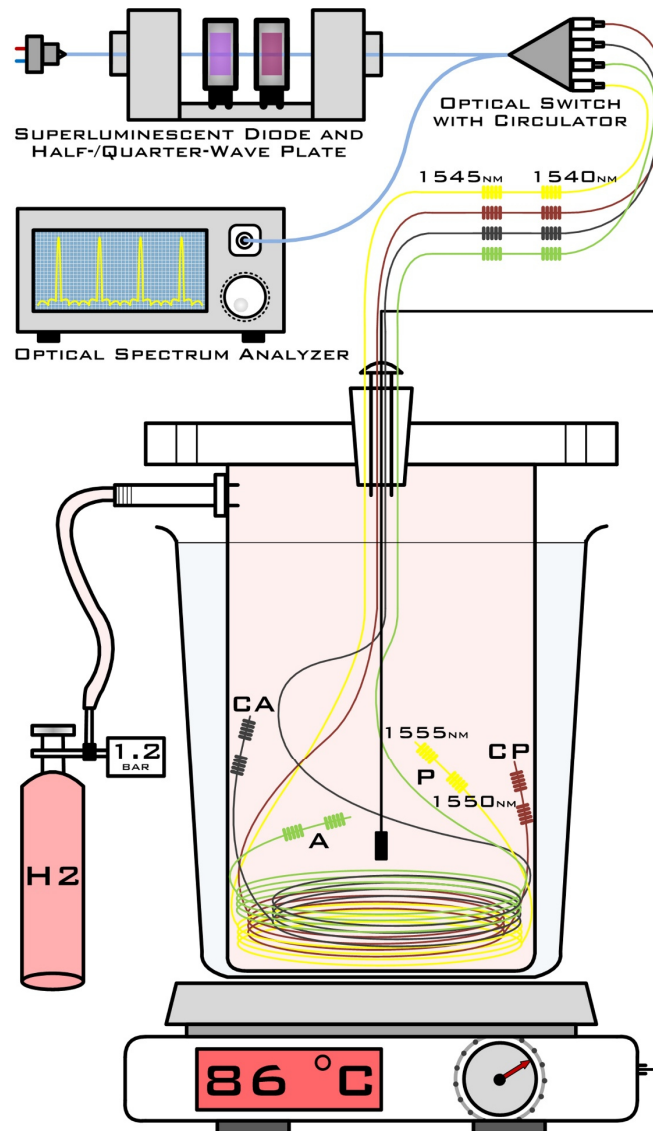


Abbildung 4.92: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Untersuchung der Beständigkeit verschiedener Glasfasertypen mit integrierten Faser-Bragg-Gittern gegen eine aggressive Wasserstoffatmosphäre. Die vier Faserproben mit den Beschichtungen Polyamid (P), Acrylat (A), Kohlenstoff/Polyimid (CP) und Kohlenstoff/Acrylat (CA) sind jeweils mit vier Faser-Bragg-Gittern der spezifischen Wellenlängen 1540 nm, 1545 nm, 1550 nm und 1555 nm ausgestattet. Die beiden letztgenannten befinden sich nach einem Faserabschnitt von 48 m in der Reaktionskammer, in dem bei 86 °C ein Innendruck von 1,2 bar in reiner Wasserstoffatmosphäre herrscht.

Um Polarisierungseffekte grundsätzlich auszuschließen, wird in den Lichtzuleitungsweg ein Freistrahlabschnitt integriert, bei dem die Lichtwellen sowohl eine  $\lambda/2$  als auch eine  $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte passieren müssen. Als Lichtquelle wird eine temperaturstabilisierte und fasergekoppelte breitbandige Superlumineszenzdiode bei einer zentralen Wellenlänge von 1.550 nm (EXS210071, Exalos, Schweiz) eingesetzt. Das in die Leiterbahn eingekoppelte Messlicht durchläuft zunächst einen optischen Schal-

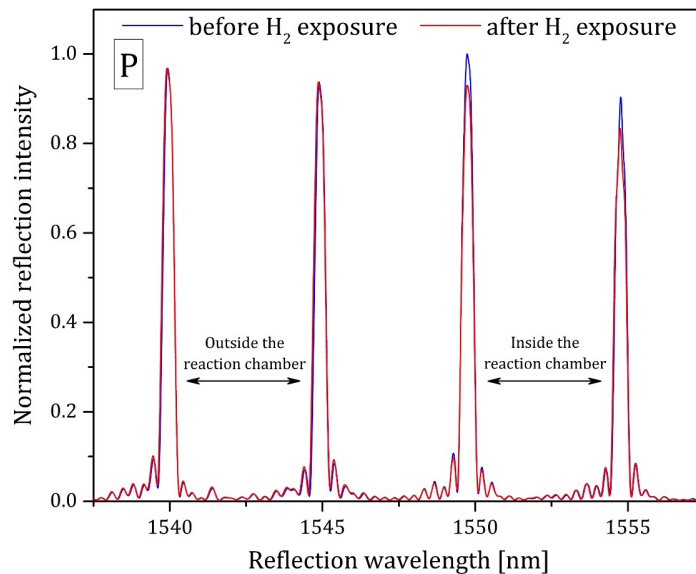
ter mit vier Ausgangskanälen (eol1x4 IR, Leoni, Deutschland). Durch den zusätzlich eingebauten Zirkulator werden die von den jeweiligen Bragg-Gittern in Abhängigkeit vom Zustand reflektierten Lichtsignale nicht zurück zur Leuchtdiode, sondern zur Signalverarbeitungseinheit geleitet. Auch hierbei wird als Interrogator für die optische Messung der Optical Spectrum Analyzer AQ6370B (Yokogawa, Japan) eingesetzt. Die aufgezeichneten Werte werden kontinuierlich vom angeschlossenen Messrechner abgerufen und gespeichert. Bei der Datengenerierung während des gesamten Experiments ist es das Ziel keine Wellenlängenverschiebung des Reflexionsspektrums der optischen Sensoren durch eine Positions-, Temperatur- oder Dehnungsänderung zu herbeizuführen. Die erwartete Signaländerung tritt demnach ausschließlich durch die Beeinträchtigung der Glasfaserlichtleiteigenschaften bei etwaiger Degradation durch das Hineindiffundieren von Wasserstoffmolekülen in den Quarzglasbereich auf. Dies führt wiederum lediglich zu einer einheitlichen Gesamtdämpfung des vom Interrogator empfangenen Signals und wird ausschließlich innerhalb des 48 m langen Glasfaserabschnitts zwischen den Sensoren der Reflexionswellenlängen 1.545 nm und 1.550 nm verursacht. Sollten die Brechungsindexvariationspunkte der Faser-Bragg-Gitter stärker von der Degradation betroffen sein, wäre darüber hinaus eine leichte Formänderung der Reflexionsspektren detektierbar. Um die allgemeine Abhängigkeit von möglichen polarisationsbezogenen Wellenlängenverschiebungen der Bragg-Sensoren beurteilen zu können, wird vor Beginn eine Doppelbrechungsmessung mit den Gittern in ihrer endgültigen Position während des Experiments durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

**Tabelle 4.2:** Maximale Doppelbrechungswerte der Faser-Bragg-Gitter, die durch Anwendung der Punkt-zu-Punkt-Fertigungsmethode in den ausgewählten Glasfasern P, A, CP und CA integriert sind, um die wasserstoffbedingte Degradation von Glasfasern zu bewerten.

Sensorwellenlänge	Glasfaser P	Glasfaser A	Glasfaser CP	Glasfaser CA
1.540 nm	10 pm	28 pm	20 pm	37 pm
1.545 nm	14 pm	17 pm	26 pm	24 pm
1.550 nm	22 pm	28 pm	22 pm	28 pm
1.555 nm	22 pm	14 pm	27 pm	28 pm

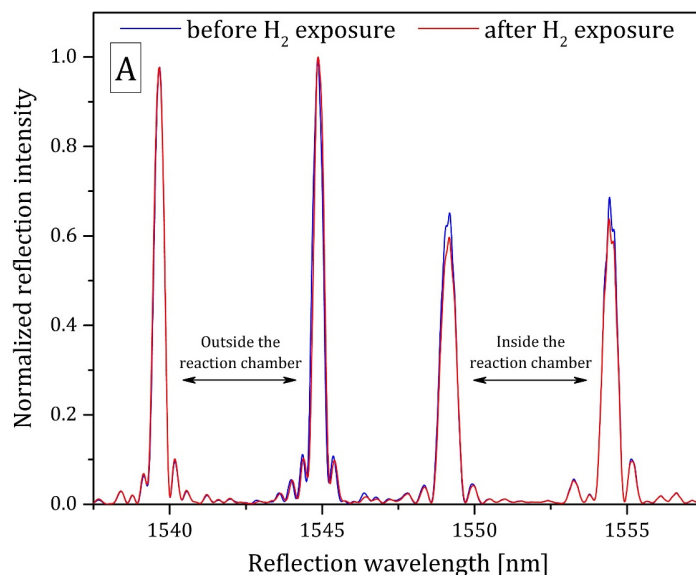
Trotz der deutlich höheren Pulsenergie zur Herstellung der kohlenstoffbeschichteten Fasern CP und CA liegen die maximalen Doppelbrechungen aller untersuchten Proben im gleichen Bereich und erfüllen die Anforderung zu keiner wesentlichen Verfälschung des Messergebnisses beizutragen.

Zu Beginn des Experiments werden die Reflexionsspektren aller vier Faserstränge optisch vermessen. Durch den Einsatz des optischen Schalters kann die Analyse ohne das Umstecken der Faserstecker durchgeführt werden, wodurch hierbei bedingte Signaländerungen ausgeschlossen werden. Als stationärer Ausgangszustand wird jener Zeitpunkt definiert, zu dem in der Reaktionskammer stabil eine reine Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von 1,2 bar bei einer Temperatur von 86 °C vorherrscht. Im Folgenden werden die durch das Experiment induzierten Signaländerungen der einzelnen Fasertypen grafisch dargestellt. Als Vergleichswert dient dabei die Endmessung, die nach 240 h unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurde. In Abbildung 4.93 ist das Ergebnis für die ausschließlich mit Polyimid beschichtete Faser P dargestellt. Wie erwartet kann bei den außerhalb der Kammer befindlichen Sensoren nur eine vernachlässigbare Signalabweichung innerhalb der Messunsicherheit festgestellt werden. Im Gegensatz dazu zeigen die innenliegenden Sensoren eine signifikante Signaldämpfung von zirka -7,0% bei 1.550 nm und -7,8% bei 1.555 nm.



**Abbildung 4.93:** Vergleich des Reflexionsspektrums der Faser SMF1310 9/125 (Leoni, Deutschland) (P) vor der Wasserstoffdegradation (blaue Kurve) und danach (rote Kurve); die Reflexionsintensität ist normiert, wobei die anfänglichen Reflektivitäten der optischen Sensoren etwa 10% betragen. Die Sensoren mit den Amplituden bei den Wellenlängen 1.540 nm und 1.545 nm werden nicht dem Wasserstoffgas ausgesetzt und befinden sich außerhalb des Reaktors, die zu den Amplituden bei 1.550 nm und 1.555 nm gehörenden Sensoren befinden sich innerhalb der Reaktionskammer.

Die Vergleichsspektren, die die auftretende Degradation der mit reinem Acrylat beschichteten Faser A aufzeigen, sind in Abbildung 4.94 gegenübergestellt. Ähnlich wie im vorherigen Fall kann am Sensorpaaren außerhalb der Reaktionskammer keine merkliche Signaländerung festgestellt werden. Die Bragg-Sensoren innerhalb der aggressiven Wasserstoffatmosphäre hingegen altern deutlich, was zu einer in der gleichen Größenordnung wie bei Faser P liegenden Signaländerung von -8,3 % bei 1.550 nm und -7,1 % bei 1.555 nm führt.



**Abbildung 4.94:** Vergleich des Reflexionsspektrums der Faser G.652.D (Prysmian, Italien) (A) vor der Wasserstoffdegradation (blaue Kurve) und danach (rote Kurve); die Reflexionsintensität ist normiert, wobei die anfänglichen Reflektivitäten der optischen Sensoren im Bereich zwischen 7% und 12% liegen. Die Sensorpositionierung entspricht der Experimentanordnung, deren Resultat in Abbildung 4.93 dargestellt ist.

Ein anderes Verhalten ist bei den Fasern mit einer Kohlenstoffschutzschicht feststellbar. Zunächst ist das experimentelle Ergebnis für die Faser CP mit einer Kohlenstoff/Polyimid-Verbundbeschichtung in

Abbildung 4.95 dargestellt. An den vier in die Faser integrieren Sensorstellen tritt keine signifikante Signaldämpfung auf. Während bei 1.540 nm und 1.545 nm gar keine Änderung gemessen werden kann, sind für die beiden Sensoren unter dem Einfluss der Wasserstoffatmosphäre geringfügige Signalabschwächungen von -1,0%, sowohl bei 1.550 nm als auch bei 1.555 nm, erkennbar.

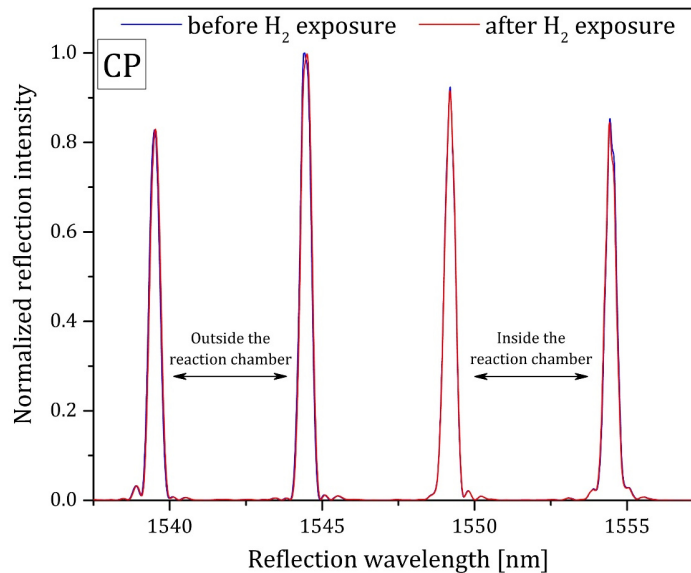


Abbildung 4.95: Vergleich des Reflexionsspektrums der Faser SMT-A1310J (OFS, USA) (CP) vor der Wasserstoffdegradation (blaue Kurve) und danach (rote Kurve); die Reflexionsintensität ist normiert, wobei die anfänglichen Reflektivitäten der optischen Sensoren im Bereich zwischen 9% und 11% liegen. Die Sensorpositionierung entspricht der Experimentanordnung, deren Resultat in Abbildung 4.93 dargestellt ist.

Die mit Acrylat und einer zusätzlichen Kohlenstoffschicht beschichtete Faser CA zeigt ein ähnliches Verhalten, jedoch mit weniger variablen Werten. In Abbildung 4.96 sind die diesem Experimentabschnitt zugeordneten Verläufe dargestellt.

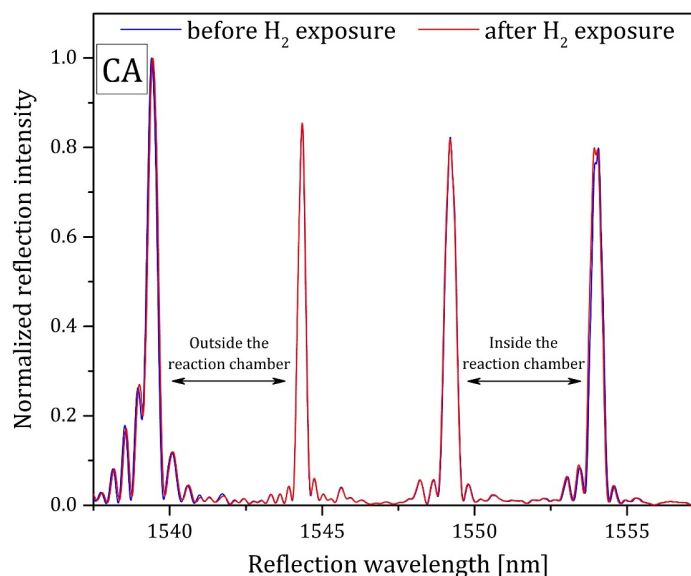


Abbildung 4.96: Vergleich des Reflexionsspektrums der Faser SMFHA (Corning, USA) (CA) vor der Wasserstoffdegradation (blaue Kurve) und danach (rote Kurve); die Reflexionsintensität ist normiert, wobei die anfänglichen Reflektivitäten der optischen Sensoren im Bereich zwischen 8% und 10% liegen. Die Sensorpositionierung entspricht der Experimentanordnung, deren Resultat in Abbildung 4.93 dargestellt ist.

Bei 1.540 nm und 1.545 nm tritt keine relevante Intensitätsänderung auf. Die Faser-Bragg-Gitter in der Reaktionskammer weisen eine Signalvariation von jeweils -0,5% bei 1.550 nm und 1.555 nm auf, was jedoch bereits dem Rauschniveau zugeordnet werden kann. Die Zusammenfassung der beschriebenen optischen Messungen für alle Fasern wird mithilfe der Tabelle 4.3 vorgenommen.

**Tabelle 4.3:** Detektierte Signalintensitätsänderungen der Fasern SMF1310 9/125 (Leoni, Deutschland) (P), G.652.D (Prysmian, Italien) (A), SMT-A1310J (OFS, USA) (CP) und SMFHA (Corning, USA) (CA) durch die Einwirkung einer aggressiven Wasserstoffatmosphäre an den Sensorpositionen 1.550 nm und 1.555 nm.

Sensorwellenlänge	Glasfaser P	Glasfaser A	Glasfaser CP	Glasfaser CA
1.540 nm	+0,1%	-0,1%	+0,1%	±0,0%
1.545 nm	±0,0%	+0,2%	-0,2%	±0,0%
1.550 nm	-7,0%	-8,3%	-1,0%	-0,5%
1.555 nm	-7,8%	-7,1%	-1,0%	-0,5%

Mögliche Signaländerungen im jeweiligen Degradationsexperiment können durch zwei Prozesse der Alterung in Erscheinung treten. Einerseits kann ein Eindringen von Wasserstoffmolekülen vorzugsweise an den Gitterpunkten der Faser-Bragg-Gitter auftreten, was sich durch die Variation des effektiven Brechungsindex und damit in einer Veränderung der Form der Reflexionssignale sowie in einer Wellenlängenverschiebung des Reflexionsspektrums äußern würde. Basierend auf den Auswertungen der Abbildungen 4.93 bis 4.96 können jedoch solche Effekte an den jeweiligen Sensorpositionen mit den Wellenlängen 1.550 nm und 1.555 nm für einen der betrachteten Fasertypen nicht erkannt werden. Dies wird dadurch veranschaulicht, dass die Faser CA trotz der in den Abbildungen 4.86 und 4.88 erkennbaren Schäden an der Kohlenstoff/Acrylat-Beschichtung keine höhere Degradation aufweist. Andererseits kann über die gesamte Faserlänge ein gleichmäßiges Hineindiffundieren von Wasserstoffmolekülen auftreten, was zu einer homogenen Dämpfung der Reflexionssignale führt. Bei den kohlenstoffbeschichteten Fasern wird keine signifikante Abschwächung von mehr als 1,0% beobachtet. Unterdessen beträgt die experimentelle Messabweichung der an den Sensorpositionen mit den Wellenlängen 1.540 nm und 1.545 nm außerhalb der Wasserstoffkammer erfassten Intensität  $\leq 0,2\%$ . Diese Signaländerung können die Folge von Regelungenauigkeiten der Temperierungseinheit, Vibrationen im Versuchsaufbau oder Ungenauigkeiten in der Spektralerfassung sein. Im Vergleich dazu gibt es deutliche Signalabschwächungen von 7% bis 8% für die Standardfasern P und A nach der Wasserstoffdegradation. Dabei hat die Acrylatschicht, die im Verhältnis dicker ist als die Polyimidschicht, keine erhöhte Schutzwirkung. Obwohl das Experiment keine quantitative Aussage über die Schutzfähigkeit von Polyimid- und Acrylatbeschichtungen zulässt, da in den Untersuchungen keine Faser ohne Beschichtung verwendet wird, kann die degradierende Wirkung von Wasserstoff auf Standardfasern, die durch das Eindringen des Moleküls in den lichtleitenden Bereich und die damit verbundene Hydroxylgruppenbildung verursacht wird, deutlich nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu bieten die kohlenstoffbeschichteten Fasern unter den im Experiment herrschenden Bedingungen ein deutlich erhöhtes Schutzvermögen, welches durch die Integration von Faser-Bragg-Gittern während des Punkt-zu-Punkt-Prozessierverfahrens nicht wesentlich beeinträchtigt wird. Somit kann ein optischer Sensor hergestellt werden, der nicht von einer Wasserstoffverdunkelung beeinflusst wird. Es ist wahrscheinlich, dass der Alterungseffekt der ganzheitlichen Signaldämpfung aufgrund des Wasserstoffeintrags im gesamten Faserabschnitt über die Degradation der genau mittig im Glaskern eingeschriebenen Faser-Bragg-Gitterpunkte dominiert. Die Wasserstoffverdunkelung wird auch in anderen Forschungsarbeiten untersucht. Als Hauptparameter dient dabei zumeist die Reaktionszeit bei verschiedenen Umgebungsparametern konzentrierten. Die für das vorliegende Experiment zutreffendsten Versuche werden in



[4.20] durchgeführt. Die hier ermittelte Signaldämpfung liegt etwa um den Faktor 2 über dem in der entsprechenden Literaturquelle vorhergesagten Wert. In der zitierten Arbeit werden jedoch Glasfasern mit einem unbekannten Grad an Germaniumdotierung verwendet und in der Reaktionskammer herrscht ferner ein niedrigerer Wasserstoffgasdruck. Darüber hinaus wurde primär der Wellenlängenbereich von 1.390 nm ausgewertet, sodass bei 1.550 nm Extrapolationsungenauigkeiten auftreten. Obwohl die Vergleichbarkeit mit dem hier gezeigten Versuchsaufbau eingeschränkt ist, liegen die Ergebnisse beider Arbeiten in der gleichen Größenordnung. Um die beiden beschriebenen Alterungsprozesse der in Glasfasern integrierten Bragg-Sensoren im Detail zu untersuchen, sind noch umfassendere Versuchsreihen erforderlich. Eine Übertragung beziehungsweise genaue Nachbildung der aggressiven Zellchemie einer Lithiumionenbatteriezele auf ein derartiges Experiment ist aufgrund der Reaktivität der Bestandteile mit Feuchtigkeit und Luftsauerstoff nicht praktikabel umsetzbar. Da die Unversehrtheit der Kohlenstoffbeschichtung an den Bragg-Gitterpunkten gezeigt werden konnte, ist eine Degradation der Glasfaser innerhalb der Zelle, beispielsweise durch Zersetzungsprodukte wie Fluorwasserstoff, in deren gesamten Lebenszyklus wenig wahrscheinlich. Für eine Bewertung der Sensoreignung als Messstelle für das Ausdehnungsverhalten des Anodenmaterial ist jedoch nicht nur die chemische Beständigkeit, sondern auch die mechanische Stabilität von entscheidender Bedeutung. Nachfolgend werden entsprechend die Festigkeiten der sensorbeschriebenen Glasfasern untersucht.

Das hierbei angewandte Verfahren ist ein zerstörender Test mit linearem Kraftanstieg. Alle Proben bestehen aus einem 2,5 m langen Faserabschnitt, in dem mittig ein Bragg-Gitter mit einer Reflektivität von  $10 \pm 1,5\%$  prozessiert wird. Beide Faserenden werden mit fünf Windungen auf eine feste obere und untere Riemenscheibe gewickelt, sodass die Haltekraft nur durch Reibung aufgebracht wird. Der verbleibende, freiliegende zentrale Faserabschnitt hat eine Länge von 0,5 m und wird mit einer Zugkraft von 2,0 N vorgespannt. Die angewandte Zuggeschwindigkeit beträgt 12 mm/min. Alle Prüfverfahren werden nach den Vorgaben der Norm DIN EN 60793-1-31 mit einer kalibrierten Zugprüfmaschine (Pro-Line, Zwick & Roll, Deutschland) durchgeführt.

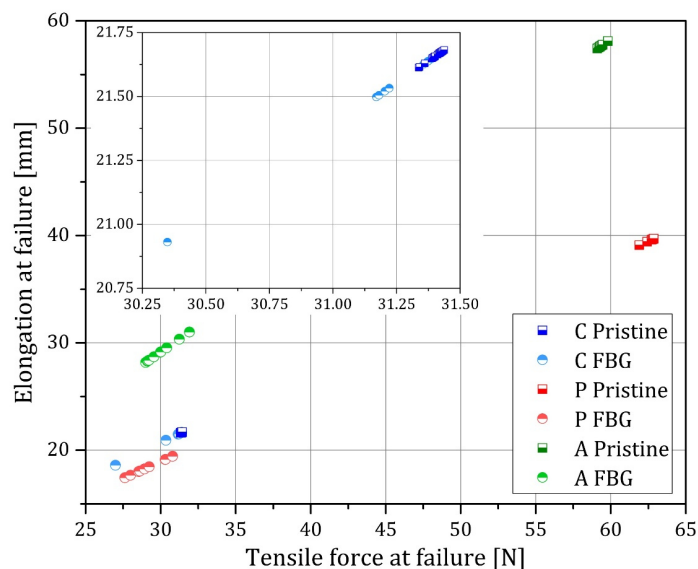
Der untersuchte Fasertyp ist die SM1250SC(10/125)CP (Fibercore, Großbritannien) (C), wobei 20 einzelne äquivalente Proben angefertigt werden. Für das Erreichen einer Reflektivität der Bragg-Gitter von zirka 10% beträgt die Laserpulsenergie 450 nJ. Zum Vergleich werden zehn Proben der Fasern SMF1310 9/125 (Leoni, Deutschland) (P) sowie G.652.D (Prysmian, Italien) (A) mit einer Pulsenergie beim Prozessieren von 160 nJ beziehungsweise 135 nJ mit identischen Sensorreflexionen vorbereitet. Als Gegenstück werden für alle drei Proben mit Bragg-Gittern jeweils die gleiche Anzahl von Rohfaserproben ohne integrierte optische Sensoren dem Zugversuch unterzogen. Zur besseren Vergleichbarkeit werden auch diese durch die Bragg-Gitterfertigungsanlage geführt, jedoch ohne dass eine Lasereinwirkung erfolgt.

Bei der Herstellung der Glasfasersensoren wird unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Beschichtungseigenschaften eine einheitliche Brechungsindexvariation an den einzelnen Stellen des Bragg-Gitters umgesetzt. Im Zugversuch reißt die Glasfaser an der Stelle der geringsten Festigkeit. Die einzig mögliche zusätzliche Schwächung kann durch Laserabsorption oder den Sensorbearbeitungsaufbau verursacht werden, die eine Beschädigung der Beschichtung bewirken und eine Querkraft auf den Lichtleiter unter Zugbelastung hervorrufen. In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse des Zugversuchs zusammengefasst. Unter den Bedingungen der Sensorproduktionsparameter wird für alle drei untersuchten Typen mit einem Durchmesser des Glasinneren von 125  $\mu\text{m}$  eine Kraft von zirka 30 N erreicht. Darüber hinaus liegt die Standardabweichung zwischen den einzelnen Probenergebnissen für die Fasern C, P und A mit eingeschriebenen Bragg-Gittern mit zirka 1,0 N auf einem einheitlichen Niveau. Für verarbeitete Glasfasern handelt es sich hier um sehr homogene Werte, die belegen, dass bei der Herstellung keine nennenswerten zusätzlichen und zufälligen Schädigungen aufgetreten sind.

**Tabelle 4.4:** Mittelwerte der Bruchkräfte bei den Fasern SM1250SC(10/125)CP (Fibercore, Großbritannien) (C), SMF1310 9/125 (Leoni, Deutschland) (P) und G.652.D (Prysmian, Italien) (A) als Rohfaser und mit integrierten Bragg-Gittern aus den Zugversuchen; aufgeführt sind außerdem die jeweiligen Standardabweichungen der einzelnen Messpunkte.

Roh-/Sensorglasfaser	Glasfaser C	Glasfaser P	Glasfaser A
Durchschnittswert der Rohfaser	31,418 N	62,569 N	59,326 N
Standardabweichung der Rohfaser	0,028 N	0,421 N	0,242 N
Durchschnittswert der Sensorfaser	31,387 N	28,766 N	29,767 N
Standardabweichung der Sensorfaser	0,968 N	1,051 N	0,929 N

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Rohglasfasern fällt auf, dass sich die Zugfestigkeiten der polyimid- und acrylatbeschichteten Fasern P und A durch die Sensorintegration etwa halbieren. Bei der kohlenstoffbeschichtete Faser C tritt dagegen keine signifikante Veränderung auf, da ihr Ausgangswert bereits auf dem Niveau der Zugfestigkeit der Bragg-Sensorfasern liegt. Die zusätzliche Kohlenstoffbeschichtung scheint somit die mechanische Festigkeit des Lichtwellenleiters konstruktiv zu reduzieren. Alle getesteten Proben der Rohfaser C erreichen fast genau die gleiche Festigkeit. Bei den anderen Fasern P und A ist die Streuung deutlich höher. Überschreitet die Faserdehnung den Bereich der elastischen Glasverformung, tritt der Bruch eher zufällig auf. Dies zeigt sich besonders deutlich an den Proben der Faser P, die einer Zugkraft von weit über 60 N standhalten. In Abbildung 4.97 werden die vollständigen Ergebnisse des Zugversuchs gezeigt. Das Zugverhalten, in Bezug auf die Dehnung pro Krafteinleitung, ist bei den Fasern C und P sehr ähnlich, da ihre Beschichtungen fest mit dem Glaskern verbunden sind. Bei der Faser A kommen es zu einem Gleiten des Glaskerns ab einem bestimmten Schwellenwert der Zugkraft innerhalb der Beschichtung. Dadurch steht im Abschnitt der Klemmlänge zum Zeitpunkt des Versagens mehr Glasmaterial zur Verfügung und bei vergleichbarer Krafteinwirkung kann so eine höhere Dehnung erreicht werden. In der folgenden Betrachtung stehen die Ergebnisse der kohlenstoffbeschichteten Faser im Fokus.



**Abbildung 4.97:** Vergleich der Ergebnisse des Zugversuchs hinsichtlich der maximalen Zugkraft und Längenänderung zum Zeitpunkt des Versagens der Fasern SM1250SC(10/125)CP (Fibercore, Großbritannien) (C), SMF1310 9/125 (Leoni, Deutschland) (P) und G.652.D (Prysmian, Italien) (A) in der unbearbeiteten Form als Rohfaser sowie mit integrierten Faser-Bragg-Gittersensoren. Im Grafikeinschub werden die Ergebnisse der Faser C vergrößert dargestellt, wobei die Probe mit der geringsten Festigkeit bereits außerhalb des angezeigten Bereichs liegt.

Bei den sensorintegrierten Proben der Fasern C, P und A fällt auf, dass drei Wertebereiche gebildet werden. Die Gruppe mit der höchsten Zugfestigkeit besteht aus 14 von 20 Proben. Hier kann im Vergleich zu den reinen Faserproben keine Faserdämpfung bestimmt werden. Die höchste Festigkeit wird bei 31,41 N gemessen, während die schwächste Probe der Rohfasern nur 31,34 N erreicht. Die mittlere Gruppe umfasst vier Proben mit einem Ausfall zwischen 31,17 N und 31,22 N, was einer durchschnittlichen Festigkeitsabschwächung von 0,7% entspricht. Darüber hinaus gibt es zwei Proben mit 26,98 N und 30,35 N, die jeweils eine Schwächung von 14,1% beziehungsweise 3,4% aufweisen. In beiden Fällen ist durch die Faserverarbeitung ein erkennbarer Schaden entstanden. Im nächsten Schritt wird dieser Aspekt betrachtet.

Handelsübliche Glasfasern werden regelmäßig in Bezug auf ihre Zugfestigkeit bei 3,0% spezifiziert, was einer Längenänderung von 15,0 mm im durchgeführten Experiment entspricht. Die Rohfaserproben der Faser C erreichen durchschnittlich 4,3% Dehnung. Die Bragg-Gitterprobe mit der niedrigsten Festigkeit fällt erst nach 3,7% beziehungsweise 18,6 mm aus, was innerhalb der Spezifikation liegt. Die beiden vorzeitigen Ausfälle sind wahrscheinlich auf eine stärkere Belastung der Beschichtung bei der Sensorintegration oder bei den Zugversuchen zurückzuführen. Die geringe Probenanzahl und die deutlich geringere Festigkeit deuten darauf hin, dass diese beiden Proben die Abschwächung nicht durch einen systematischen, sondern durch einen zufälligen Fehler aufweisen. Bei der Mittelgruppe der sensorintegrierten Fasern fällt auf, dass sich die Festigkeit messbar von der der Rohfaser unterscheidet, aber alle erreichten Werte innerhalb eines engen Bereichs liegen. Durch die Laserinteraktion an der Kohlenstoff/Glas-Übergangsstelle oder etwaig auftretende Handhabungsschäden durch automatisierte Zwischenprozesse wird lediglich eine geringe durchschnittliche Festigkeitsabnahme der Faser hervorgerufen; dieser Umstand wiederum ist eher systematisch als zufällig. In Bezug auf die Gesamtfestigkeit ist der Effekt jedoch weitgehend vernachlässigbar, sodass mit dem beschriebenen Verfahren ein mechanisch zuverlässiger optischer Sensor erfolgreich hergestellt werden kann, der dank der hermetischen Schutzbeschichtung das Potenzial aufweist innerhalb einer aggressiven Atmosphäre eingesetzt zu werden.

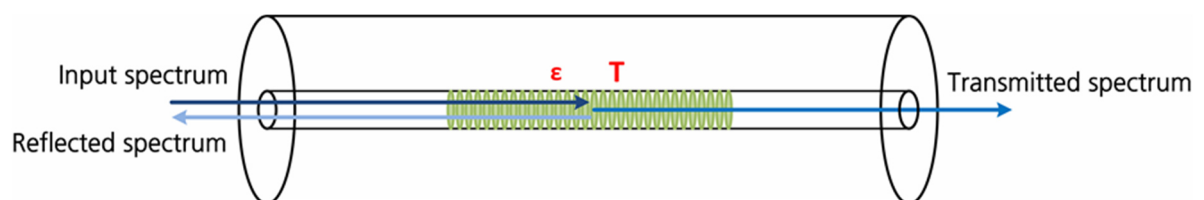
#### 4.4.2 Dehnungsmessung im Anodenmaterial

Ein erhöhtes Sicherheitsniveau für Lithiumionenbatteriezellen kann im Wesentlichen durch den Einsatz einer sicheren Zellchemie, eines übergeordneten Katastrophenschutzsystems oder einer zusätzlichen Sensorik für eine eigenständige Überwachung in Kombination mit dem herkömmlichen Batteriemanagementsystem erreicht werden. Bislang ist die Etablierung eines innovativen Zelltyps nicht in Sicht und Festkörperbatterien befinden sich noch auf unbestimmte Zeit in der Entwicklungsphase. Sicherheitsrückfallsysteme wie energieverbrauchende Zellzwischen-schichten, Gasneutralisationsfilter, Flammenfilter oder Sicherheitsgehäuse sind verfügbar, aber aufgrund der Mehrkosten und der Systemgröße für die meisten Anwendungen nicht realisierbar. Insbesondere der Einsatz von zusätzlichen Sensoren zur Bestimmung des Ladezustandes und des Gesundheitszustandes sowie die Messung von Betriebsparametern und die frühzeitige Erkennung von Ausfällen ist eine vielversprechende Lösungsstrategie für sicherheitskritische Anwendungen. Dabei stehen Pouch-Zellen im Fokus der Entwicklung, da inaktive Materialien wie das Batteriezellengehäuse einen sehr kleinen Anteil am Gesamtgewicht aufweisen. In den vorherigen Abschnitten wird demonstriert wie auf Basis von extern applizierten optischen Bragg-Sensoren, die als Volumenausdehnungssensoren fungieren, zum einen der Ladezustand durch den Nachweis einer reversiblen Expansion und zum anderen den Gesundheitszustand durch die

Messung der irreversiblen Zellausdehnung durch Elektrolytausgasung, Feststoffelektrolytgrenzschichtwachstum oder Elektrodenrekristallisationsprozesse bestimmen zu können. Die Hauptvorteile dieser optischen Sensoren sind die vollständige elektromagnetische Verträglichkeit, das kostengünstige Sensormaterial und die Möglichkeit, eine Vielzahl von Sensorpositionen in einen einzigen Lichtwellenleiter zu integrieren sowie verschiedene Messgrößen wie Dehnung und Temperatur gleichzeitig zu überwachen.

Für eine sofortige und hochpräzise Zustandsüberwachung von Lithiumionenbatterien ohne Übertragungs- und Zeitverluste ist eine Messsignalerfassung innerhalb der Zelle, direkt am Ort der Reaktion, erforderlich. Eine Vielzahl von Forschungsaktivitäten, wie zum Beispiel [4.21–4.24], konzentrieren sich auf dieses Ziel. Für eine zelleninterne Messung, die in [4.25] betrachtet wird, müssen jedoch grundlegende, weiterführende Anforderungen erfüllt sein. Einerseits darf der Sensor nicht durch Reaktions- oder Depositionsprozesse durch den Elektrolyten in der Zelle passiviert werden, andererseits muss eine beschleunigte Zellaalterung trotz der Integration eines zusätzlichen Sensorsystems als Fremdobjekt verhindert werden. Neben der Aufrechterhaltung der Zellenleistung ist aus Gründen der Betriebssicherheit eine Lithiummetallisierung des Sensors zu verhindern, weshalb unbeschichtete Sensoren auf Metallbasis ungeeignet sind. Darüber hinaus muss die Dichtigkeit des Zellengehäusematerials an der Eintrittsstelle des Sensorelements gewährleistet sein, damit keine Feuchtigkeit durch die Umgebungsluft eindringen und kein Elektrolyt austreten kann. Darüber hinaus fördern Fremdkörper potenziell die Ablösung von Elektrodenaktivmaterial mit einem damit einhergehenden Kapazitätsverlust durch galvanische Trennung, was ebenfalls abgewendet werden muss. Außerdem sollte die sensorische Ausstattung der Zelle nicht zu einem signifikanten Preisanstieg des elektrochemischen Energiespeichers führen, da ein realistisches Anwendungspotenzial Voraussetzung für die Entwicklung ist.

Um dieses Ziel zu erreichen, wird in im ersten Schritt die Herstellung und anschließende Integration des Sensors in das Anodenaktivmaterial einer Zelle durchgeführt, um Zellzyklisierungs- und Zellerstörungsmessungen mit einem Kern-Bragg-Sensor durchzuführen. In Abbildung 4.98 ist ein Bragg-Sensorelement für eine exklusive Dehnungs- und Temperaturmessung schematisch dargestellt.



**Abbildung 4.98:** Schematische Darstellung der Lichtwellenreflexion an Bragg-Gittern in einer Glasfaser mit einem in den Kern geschriebenen Sensorelement zum Messen der Zustandsgrößen Dehnung  $\epsilon$  und Temperatur  $T$ ; ein Teil des sich im Kern ausbreitenden Lichts wird wie an einem optischen Spiegel reflektiert.

Für die Realisierung einer rein optischen Dehnungsmessung mit einer aktivmaterialinternen Zustandsüberwachung müssen keine Änderungen der Lichtleitbedingungen innerhalb der Glasfaser vorgenommen werden. Die Gitterpunkte werden direkt in den Kernmittelpunkt der Faser unter Verwendung des femtosekundenpulsbasierten Punkt-für-Punkt-Fertigungsverfahrens eingeschrieben. Für den Produktionsprozess wird eine Pulslänge von 90 fs (Autokorrelator Modell 109, Spectra-Physik, USA) und eine Pulsenergie von 125 nJ (PE9-ES-C, Ophir, Israel), gemessen nach der Objektivlinse, verwendet. Der hergestellte optische Sensor hat eine zentrale Reflexionswellenlänge von 829 nm und eine Reflektivität von 50%. Als breitbandige Lichtquelle wird eine fasergekoppelte und temperaturgeregelter Superluminiszenzdiode mit einer zentralen Wellenlänge von 830 nm (14-BTF, Exalos, Schweiz) verwendet. Das Bragg-Gitter hat eine Länge von 1 mm und besteht aus 1.200 Brechungsindexvariationspunkten in der dritten Ordnungsperiode. Das Sensorelement ist in die Glasfaser SM1250SC(10/125)CP (Fibercore,

Großbritannien) integriert. Optische Dehnungssensoren sind mechanisch mit der zu überwachenden Oberfläche gekoppelt, weshalb an gleicher Stelle ein Temperaturkompensationssensor benötigt wird, um die zustandsabhängige Ausdehnung von Temperatureinflüssen zu trennen. Im vorliegenden Fall entfällt zunächst der Kompensationssensor, da alle Tests, mit Ausnahme der abschließenden Zerstörungsszenarien, in einer temperaturkontrollierten Umgebung mit relativ niedrigen Lade- und Entladeraten durchgeführt werden.

Im folgenden Schritt werden zwei Lithiumionenbatteriezellen im Pouch-Format mit integrierter Faseroptik und einer elektrischen Kapazität von 5 Ah hergestellt. Zunächst werden die Elektroden mit einem Rolle-zu-Rolle-Beschichtungsgerät gefertigt und mit einem Rollenschneider ausgeschnitten. Die Anoden bestehen aus Graphit (TIMREX SLP 30, Imerys, Frankreich) als elektrochemisch aktives Material, Natriumcarboxymethylcellulose (Na CMC, Sigma-Aldrich, USA) als Bindemittel und Ruß (ENSACO Super C 65, Imerys, Frankreich) als leitfähiges Additiv. Die Anodenmaterialzusammensetzung (Graphit/Na-CMC/Ruß) beträgt anteilig 91:3:6 Gewichtsprozent. Die Kathode besteht aus Lithiumnickelkobaltmanganoxid (ESM NMC 811, Posco, Südkorea) als elektrochemisch aktives Material, Polyvinylidendifluorid (PVDF Kynar ADX 111, Arkema, Frankreich) als Bindemittel und Ruß (ENSACO Super C 65, Imerys, Frankreich) als leitfähiger Zusatz. Die Kathodenmaterialzusammensetzung (NMC/PVDF/Ruß) beträgt anteilig 89:5:6 Gewichtsprozent. Die Mischungen werden unter Vakuumbedingungen durchgeführt (R02Vac IntensiveMixer, Eirch, Deutschland). Die Anode ist auf Kupferfolie und die Kathode auf Aluminiumfolie beschichtet. Das Auftragen und Kalandrieren erfolgt mit einem Rolle-zu-Rolle-Streichaggregat (BA RRC, Mathis, Schweiz). Anschließend werden Elektroden mit einer Fläche von 20x10 cm<sup>2</sup> ausgestanzt. Unter elektrischer Trennung durch einen Separator (SEPARION S240P20, Litarion, Deutschland) werden vier Kathoden und vier Anoden gestapelt. Vor der Zusammensetzung der jeweiligen Zellen wird die Glasfaser mit dem Kern-Bragg-Gittersensor in eine der Anodenplättchen integriert. Dabei wird ein zentraler Streifen des Anodenaktivmaterials entfernt, wodurch eine kleine Nut entsteht. Darin wird die Glasfaser, welche zuvor im betreffenden Abschnitt durch Schwefelsäureätzung mit einer Säurekonzentration von 98% bei 60,0 °C für 20 s entmantelt wird, eingesetzt und mit der gleichen Paste beschichtet, die für die Elektrodenherstellung verwendet wird. Nach dem Trocknen wird der Prozess wiederholt, bis die Glasfaser vollständig in die Elektrode eingebettet ist. In den Abbildungen 4.99 und 4.100 ist die sensorintegrierte Elektrode vor und nach der Beschichtung dargestellt. Im Prozessschritt der Versiegelung wird ein Polypropylenband auf die zu versiegelnde Faser geklebt, welches später mit dem Hüllenmaterial verschweißt wird. Mit diesem Verfahren kann die Faser leakagefrei aus der Zelle herausgeführt werden, da die Bandoberfläche und die Innenschicht der Aluminiumverbundfolie aus einem gleichartigen Material bestehen und somit zuverlässig kombiniert werden.

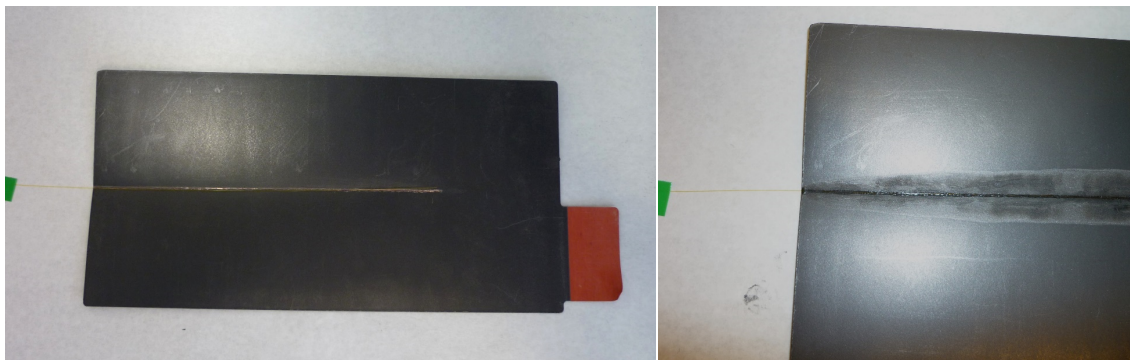
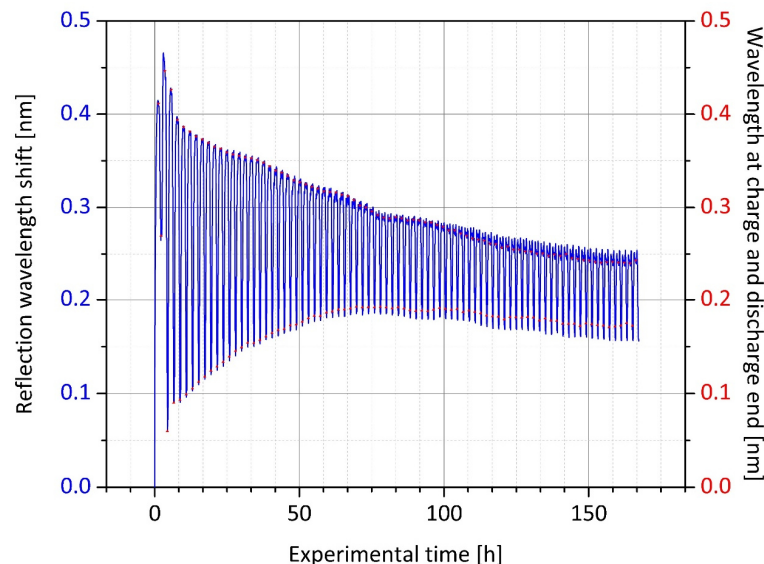


Abbildung 4.99/4.100: Mit Graphit als Aktivmaterial beschichteter Anodenstromabnehmer mit einer in die zuvor geschaffene Nut gelegte Glasfaser (links); die Faser wird mit aktivem Material beschichtet, das nach dem Trocknen plan bezogen zur Oberfläche ist (rechts).

Im nächsten Schritt wird der Aktivmaterialstapel zwischen passende Pouch-Folienstücke (Four-Layer Composite Foil, Südpack, Deutschland) gelegt und vorab dreiseitig versiegelt, bevor für 24 h bei 120 °C unter reduziertem Druck (<1 mbar) eine Trocknung stattfindet. Die vorbereitete Zelle wird dann mit einem Volumen von 25 ml einer Elektrolytlösung aus Ethylencarbonat (EC) und Kohlensäurediethylester (DEC) zu gleichen Volumenanteilen sowie mit dem Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) in einer molaren Konzentration von 1 M gefüllt. Der abschließende Verschließvorgang erfolgt mit einer halbautomatischen Füll- und Verschließmaschine (LRT, Harro Höfliger, Deutschland) innerhalb einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre mit einer Reinheit von Wasser und Sauerstoff von weniger als 1 ppm bei einem Überdruck von 20 mbar. Anschließend wird die hergestellte faseroptisch überwachte Zelle einer elektrischen Prüfung unterzogen.

Für die Bildung der Feststoffelektrolytgrenzschicht wird die Zelle zwischen 3,0 V und 4,2 V mit einer Stromrate von 0,2C zweimalig umgeladen. Danach wird die Zelle bei 1C zwischen 3,0 V und 4,2 V 80 Vollzyklen unterzogen. Beide Prozessschritte werden mit einer Zyklisierungseinheit (HPS, BaSyTec, Deutschland) in einer auf 23,0 °C eingestellten Temperatorkammer (VT 4021, Vötsch, Deutschland) durchgeführt. In Abbildung 4.101 sind die entsprechenden Ergebnisse im Detail dargestellt.

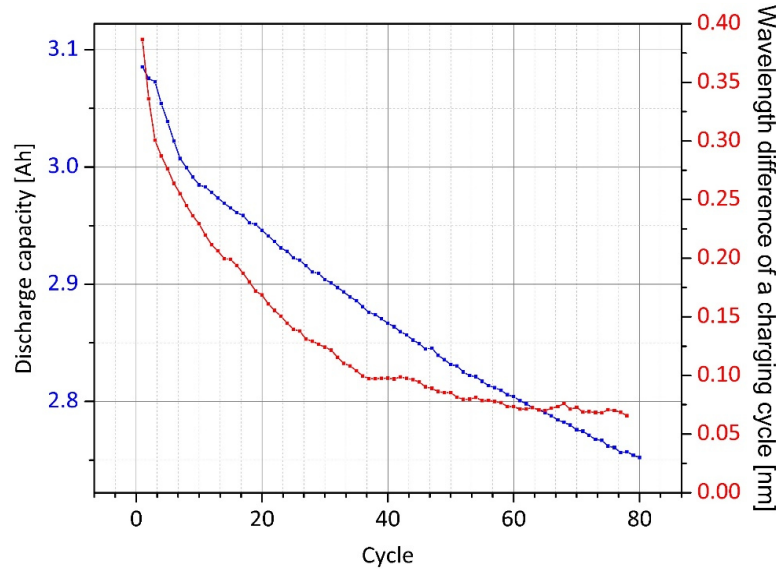


**Abbildung 4.101:** Optisches Signal des Bragg-Kerngitters, das in das Aktivmaterial der Anode eingebettet ist; gezeigt ist die aufgezeichnete Reflexionswellenlänge des optischen Sensors während der Zellzyklisierung. Die Wellenlänge am Ende der Ladung und des Entladevorgangs wird durch den Bewertungsalgorithmus erfasst.

Während des ersten Ladevorgangs nimmt die Reflexionswellenlänge des Bragg-Kerngitters um 400 pm zu, gefolgt von einem Rückgang um 150 pm bis zum Ende der Entladung. Für den zweiten Zyklus zeigt das Anodenaktivmaterial die intensivste Expansionsrate mit einer Wellenlängenverschiebung von 400 pm zwischen dem niedrigsten und höchsten Ladezustand. Dies ist keine ungewöhnliche Entwicklung, da sich bei den ersten Lade- und Entladevorgängen, auch nach dem Formierungsschritt, Kontaktflächen und Schnittstellen ausbilden. Der optische Dehnungssensor erfasst ausschließlich die Ausdehnung in Längsrichtung. Für das Anodendickenwachstum, wie es durch externe Dehnungsüberwachung mit Bragg-Gittern bestimmt wird und für die Querdehnung herrscht keine Sensitivität vor. Im weiteren Verlauf der Zyklisierung nimmt die maximale Wellenlänge am Ende der Ladung ab und fernerhin auch die minimale Wellenlänge am Entladungsende. Durch den Vergleich der Differenz zwischen den beiden Werten kann festgestellt werden, dass ein exponentieller Abfall der Amplitude bis etwa zum Zyklus 40 auftritt. Anschließend sinkt das Signal im linearen Verlauf leicht ab. Darüber hinaus rotverschiebt sich der gesamte Wellenlängenmesswertebereich stetig und die optisch bestimmte Signalgestalt eines



Vollzyklus ändert sich ab diesem Zeitpunkt ebenfalls sanft. Durch die Auswertung der elektrischen Entladekapazität der jeweiligen Zyklen wird der anfängliche exponentielle Zerfall nur bis zum 10. Zyklus bestätigt; danach tritt ein stetig linearer Abfall auf, wobei eine geringe Abweichung zum optischen Signal vorliegt. Dennoch besteht, wie in Abbildung 4.102 aufgezeigt, eine offensichtliche Korrelation zwischen der Wellenlängendifferenz und dem Kapazitätsabfall der Zelle.

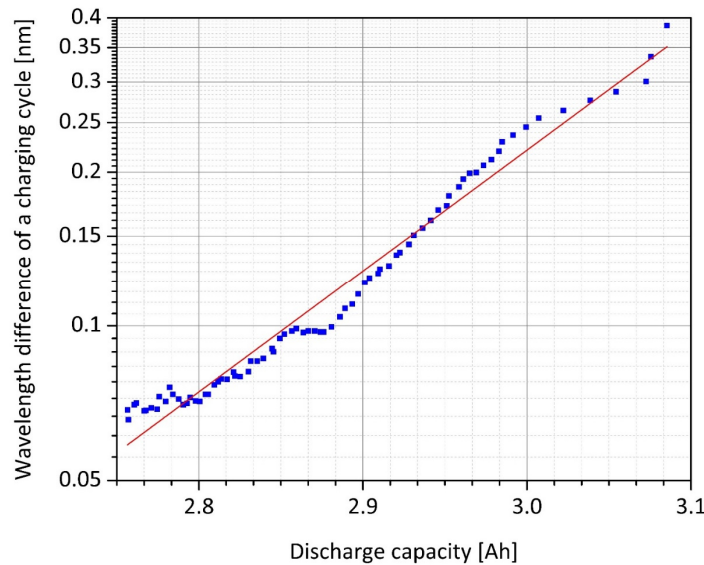


**Abbildung 4.102:** Zusammen mit dem Kapazitätsverlust über die Zyklenzahl aufgetragene Wellenlängendifferenz zwischen dem Ladung- und Entladungsende; die Messung erfolgt durch einen zellinternen faseroptischen Dehnungssensor.

Beide Messungen stehen in direktem Zusammenhang mit der Anzahl der Lithiumionen, die in das Anodenaktivmaterial interkaliert werden können. Bei jedem Zyklusschritt ist es sehr wahrscheinlich, dass ein Teil des Lithiums nicht aus der Anode deinterkaliert wird und somit nicht für den Entladevorgang zur Verfügung steht. Einhergehend ist die Kompression dieser Elektrode weniger stark ausgeprägt. Darüber hinaus wird bei jedem Ladevorgang durch elektrische und chemische Passivierung etwas weniger aktives Material für die Interkalation innerhalb der Graphitschichten bereitgestellt, sodass zusätzlich die Ausdehnung der Anode rückläufig ist. Beide Prozesse werden durch das optische Signal sehr gut reflektiert. In Abbildung 4.103 ist die erläuterte Beziehung dargestellt. Anhand der logarithmischen Auftragung der Ergebnisse der faseroptischen Messung mit exponentiellem Rückgang der Wellenlängenamplituden des Kern-Bragg-Gitters über dem linearen Kapazitätsabfall kann ein linearer Zusammenhang angenähert werden. Mit dieser Korrelation besteht die Möglichkeit durch die Auswertung des photonischen Bragg-Sensors den aktuellen Gesundheitszustand der Zelle abzuschätzen. In Kombination mit der Messung der aktuellen Wellenlänge in Bezug auf die Anfangswellenlänge, die den Ladezustand anzeigt, kann eine umfassende optische Zustandsanalyse der Batterie durchgeführt werden. Mithilfe der Formel 48 kann für den gefertigten Zelltyp die Restentladekapazität  $C$  logarithmisch aus der gemessenen Wellenlängendifferenz  $\Delta\lambda$  eines Vollzyklus approximiert werden.

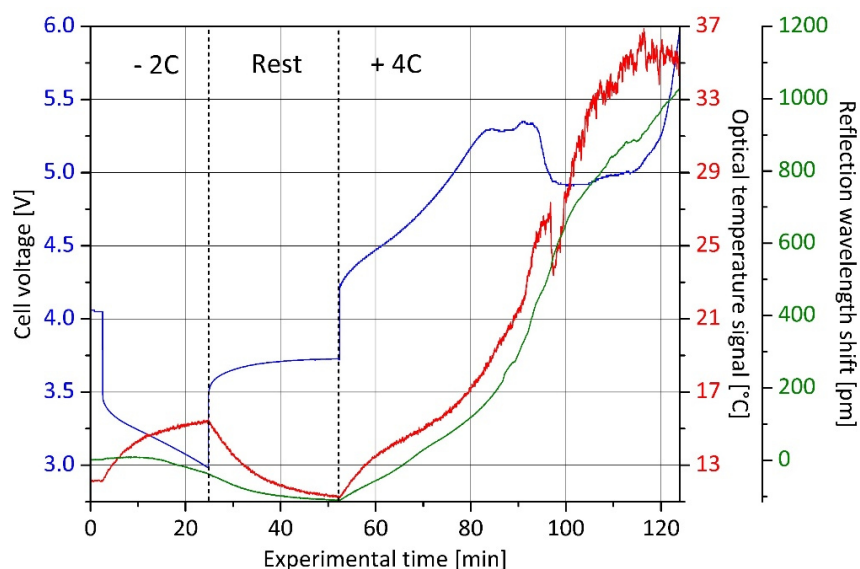
$$C \approx \frac{\ln \Delta\lambda + 18,7961 \text{ [nm]}}{5,7648 \left[\frac{\text{nm}}{\text{Ah}}\right]} \quad (48)$$

Die Ergebnisse müssen nun in Langzeitstudien verifiziert werden, um einen möglichen Einfluss der Glasfaser im Inneren des Aktivmaterials bei kontinuierlicher Zyklierung sowie etwaigen Ablöseprozessen untersuchen zu können.



**Abbildung 4.103:** Vergleich der Werte aus Abbildung 4.102 mit der linearen Entladekapazität und der logarithmischen Differenz der Reflexionswellenlänge nach dem Lade- und Entladevorgang aus der Vermessung des integrierten Kern-Bragg-Gittersensors; ein kontinuierlicher Trend zwischen Kapazitätsverlust und Reduzierung der totalen Wellenlängenverschiebung ist deutlich feststellbar.

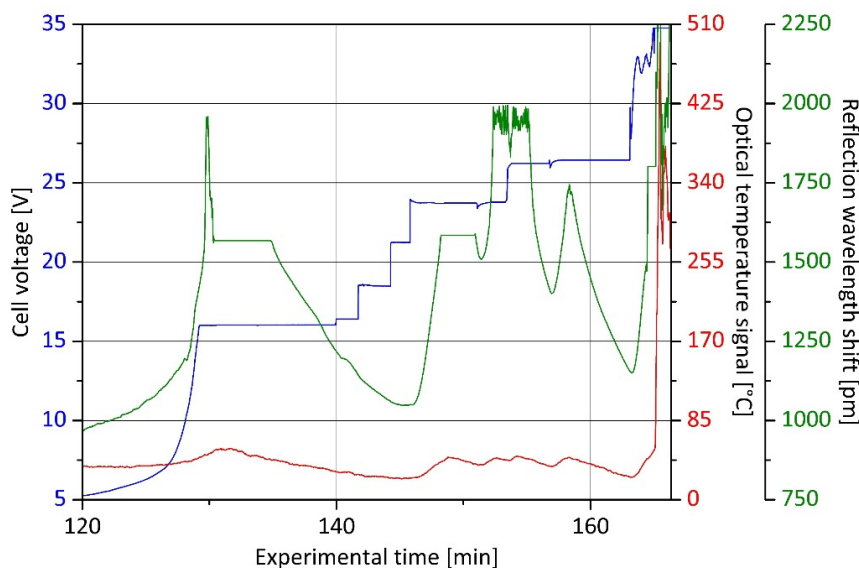
Vor dem Bau neuer Zeller mit höherer Kapazität und größerer Zyklenfestigkeit wird zunächst das Potenzial von Anodensensoren für die Erkennung sicherheitskritischer Zustände von Lithiumionenbatterien unter Verwendung von zwei in den beschriebenen Zyklisierungen vorgealterten Zellen untersucht. Dafür werden sowohl ein zerstörender Überladungstest als auch eine post mortem Materialanalyse des Zellinneren unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Mit der ersten Zelle wird eingangs das Überladungsexperiment durchgeführt, dessen Verlauf in den Abbildungen 4.104 (Überladung) und 4.105 (Zerstörung) dargestellt ist.



**Abbildung 4.104:** Überladeexperiment mit einer Lithiumionenbatterie zelle mit integriertem Kern-Bragg-Gitters in der Phase des Spannungsübertritts; nach einer Entlade- und Ruhephase wird die Zelle mit 4C geladen und hinsichtlich der Zellenspannung (blaue Kurve), der Außentemperatur (rote Kurve) und des internen Status (grüne Kurve) überwacht.

Die Umgebungstemperatur während der Prüfung beträgt 9,0 °C. Um einen reproduzierbaren Ladezustand, definiert als Ausgangszustand, zu erreichen, wird die Zelle mit einem Strom von 10 A bei 2C, in

Bezug auf die ursprüngliche Anfangskapazität, entladen, bis sich ein Spannungsniveau von 3,0 V einstellt. Unmittelbar nach Beginn der Entladung sinkt die Spannung von 4,1 V auf 3,4 V und fällt dann nahezu linear zur Entladeschlussspannung ab. Durch die Deinterkalation von Lithiumionen aus der Anode beginnt ein Schrumpfungsprozess, der durch das Reflexionssignal des integrierten Kern-Bragg-Gitters verfolgt werden kann. Während der Entladung verschiebt sich die Mittenwellenlänge der Bragg-Reflexion um -50 pm, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Erzeugung von Wärmeverlust einen entgegengesetzten, störenden Einfluss hat. Einerseits nimmt die Wellenlänge des Signals mit zunehmender Temperatur zu, andererseits führt eine höhere Temperatur zu einer Materialdehnung, die wiederum direkt auf das Dehnungssignal wirkt. Um über verfügbare Temperaturinformationen zu verfügen, ist an der Zelloberfläche ein weiterer optischer Sensor angebracht, der nicht mechanisch gekoppelt und daher nur empfindlich gegenüber Temperatureinflüssen ist. Das in Temperaturinformationen umgerechnete optische Signal zeigt einen von Verlusten bestimmten Zelltemperaturanstieg von 12,0 °C auf 15,5 °C an. Anschließend wird der Vorgang für eine Ruhezeit von 30 min unterbrochen. Die Zellenspannung relaxiert in dieser Zeit wieder auf einen Wert von 3,75 V und die Oberflächentemperatur sinkt auf 11,0 °C. Unterdessen nimmt die zentrale Wellenlänge der Signalreflexion, die vom Kern-Bragg-Gitter ausgeht, um weitere 50 pm ab, was auf eine direkte sowie indirekte temperaturbeeinflusste Wellenlängenverschiebung des Sensorelements von 23 pm/K hindeutet, da keine interkalationsbedingte Ausdehnung oder Kompression der Elektrode im Ruhezustand erwartet wird. Bei etwa gleicher Temperatur führt die Entladung zu einer Wellenlängenreduzierung von 100 pm, was einer Schrumpfung in Längsrichtung der Glasfaser von 67  $\mu\text{m}/\text{m}$  bei einer Sensor-Bragg-Wellenlänge von 850 nm entspricht.



**Abbildung 4.105:** Überladeexperiment mit einer Lithiumionenbatteriezele mit integriertem Kern-Bragg-Gitters in der Phase des thermischen Durchgehens; während dieser Phase wird die Zelle elektrisch zerstört. Die maximale Ladespannung muss zwischenzeitlich erhöht werden.

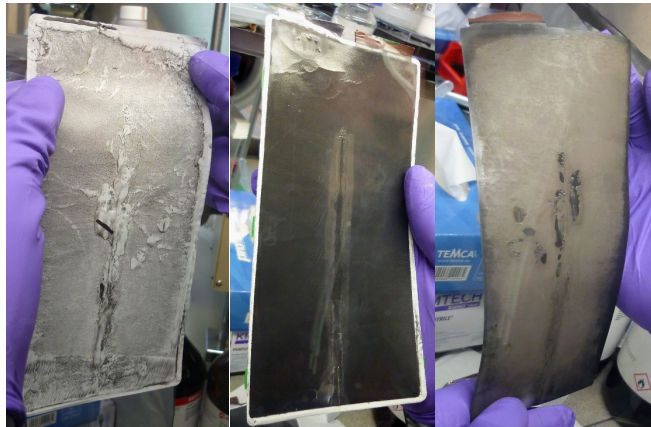
Danach wird die Überladung mit dem Ziel eines thermischen Durchgehens mit einer Stromgeschwindigkeit von 4C durchgeführt, was einem Ladestrom von 20 A entspricht. Außerdem steigt die Spannung für einen Zeitraum von 30 Minuten linear auf einen Wert von 5,3 V an. Die Oberflächentemperatur folgt diesem Trend und steigt auf 19,0 °C an. Gleichzeitig erhöht sich die Wellenlänge des Anodensensors um 300 pm. Im Vergleich dazu wird am Ende des kontinuierlichen Zyklisierungsprozesses (siehe Abbildung 4.101) eine Wellenlängenverschiebung von lediglich 75 pm zwischen entladene und geladene Zustand beobachtet. Dieser Entwicklung folgt eine Phase konstanter Zellspannung für zirka

10 min. Der Temperaturanstieg beschleunigt sich spürbar und erreicht einen Wert von bis zu 27,5 °C; das interne Dehnungssignal steigt weiter um 300 pm. Im folgenden Segment ist zu erkennen, dass die Zellenspannung plötzlich um etwa 0,5 V zusammenbricht. Gleichzeitig sinkt die Oberflächenzelltemperatur um 4,0 K. Es ist sehr wahrscheinlich, dass ein stark endothermer Zersetzungsprozess, beispielsweise des Elektrolyten, einsetzt. Bei der internen Dehnungsmessung kann dieser Effekt nicht bestimmt werden und das Zustandsüberwachungssignal nimmt kontinuierlich und ohne Unterbrechung zu. Die Anode scheint daher von diesem spezifischen Abbauprozess nicht betroffen zu sein. Anschließend steigt die Spannung in einer Exponentialkurve deutlich von 4,9 V auf 16,0 V an. Für den in Abbildung 1.05 gezeigten Überladetest ist am Ladegerät eine Anfangsspannungsgrenze von 16,0 V festgelegt. Diese wird im Lauf des Experiments schrittweise erhöht. Das thermische Durchgehen der Zelle findet schließlich bei Erreichen eines Spannungsniveaus von 35,0 V statt. Zu Beginn der exponentiellen Spannungskurve bei der Versuchsminute 110 steigt auch die Oberflächentemperatur. Sie folgt jedoch einem logarithmischen Verlauf und erreicht das Maximum bei etwa 55,0 °C in der Experimentalminute 132. Die danach auftretenden Zwischenabfälle sind im Wesentlichen auf die geringere Laderate zurückzuführen, die durch die vorgegebenen Ladespannungsgrenzen verursacht wird. Im Gegensatz dazu ist der Anstieg des Dehnungssignals besonders signifikant. Gegenüber dem Ausgangszustand wird am Maximumpunkt eine Wellenlängenverschiebung von fast 2000 pm festgestellt, was einer erheblichen Schwellung der Elektrode von zirka 3000  $\mu\text{m}/\text{m}$  entspricht. Danach kommt es zu einem Abfall des Sensorsignals, höchstwahrscheinlich durch die Ablösung der Glasfaser vom aktiven Material. In dessen Folgen werden vom Sensor nur noch inkonsistente Werte ausgegeben.

Dennoch zeigt dieses Experiment für den relevanten Messbereich, dass sicherheitskritische Zustände, wie zum Beispiel die Überladung einer Batteriezelle, mit einem integrierten optischen Anodendehnungssensor zuverlässig erkannt werden können. Im ersten Lade- und Entladezyklus innerhalb des Spezifikationsbereichs (siehe Abbildung 4.101) wird eine maximale Wellenlängenverschiebung aufgrund der Anodenausdehnung von 400 pm beziehungsweise 600  $\mu\text{m}/\text{m}$  gemessen. Der höchste Messwert während der ersten Zyklen kann als dynamischer messtechnischer Schwellenwert eingestellt werden, der mit abnehmender Kapazität abnimmt und im Falle einer Fehlfunktion einen Statusalarm an das übergeordnete Überwachungssystem ausgibt. Im vorliegenden Fall der zerstörenden Prüfung hätte dies zuverlässig zu einer rechtzeitigen Abschaltung eines defekten Ladevorgangs geführt. In nachfolgenden Untersuchungen muss das Langzeitverhalten von optischen Anodensensoren in zyklisch stabileren Zellen weiter analysiert werden. Dies impliziert auch eine Beeinträchtigung der Zellkapazität durch den eingesetzten Fremdkörper, auch wenn in den vorliegenden Tests kein negativer Einfluss festgestellt werden kann. An der zweiten verfügbaren, zuvor zyklisierten Zelle wird eine post mortem Analyse durchgeführt, um die visuellen Auswirkungen der integrierten Glasfaser auf die inneren Zellkomponenten zu untersuchen. In Abbildung 4.106 sind Fotos von relevanten angrenzenden Oberflächen dargestellt.

Um die Auswirkungen und die Zuverlässigkeit des Fasersensors fundierter beurteilen zu können, wird die Zelle bei einem Ladezustand von 100% in einer Handschuhbox unter Argonschutzgasatmosphäre und einem Restwasser- und Sauerstoffgehalt von weniger als 1 ppm geöffnet. Ein sichtbarer Einfluss auf die Oberfläche kann sowohl auf dem Separator als auch auf der Rückseite der Anode beobachtet werden. Die vergleichenden elektrischen Untersuchungen zeigen jedoch keinen messbaren negativen Einfluss der Glasfaser auf die Zelleistung, trotz der leicht erkennbaren Abdrücke auf den Zellkomponenten. Auf der Anodenoberfläche ist durch die grauen Ablagerungen um den Sensor eine Lithiumbeschichtung erkennbar, die nicht durch Zyklisierung, sondern bereits durch den Faserintegrationsprozess erfolgt. Die Dicke der Anodenbeschichtung ist an der betreffenden Stelle durch die Sensorintegration etwas geringer, was aufgrund ungleicher Anteile zu einer Lithiummetallisierung führt. Ebenfalls

findet auf der Rückseite der Anode eine Lithiummetallisierung statt. Diese Belagbildung steht in Zusammenhang mit einer geringeren Dicke des Anodenaktivmaterials auf dieser Seite.

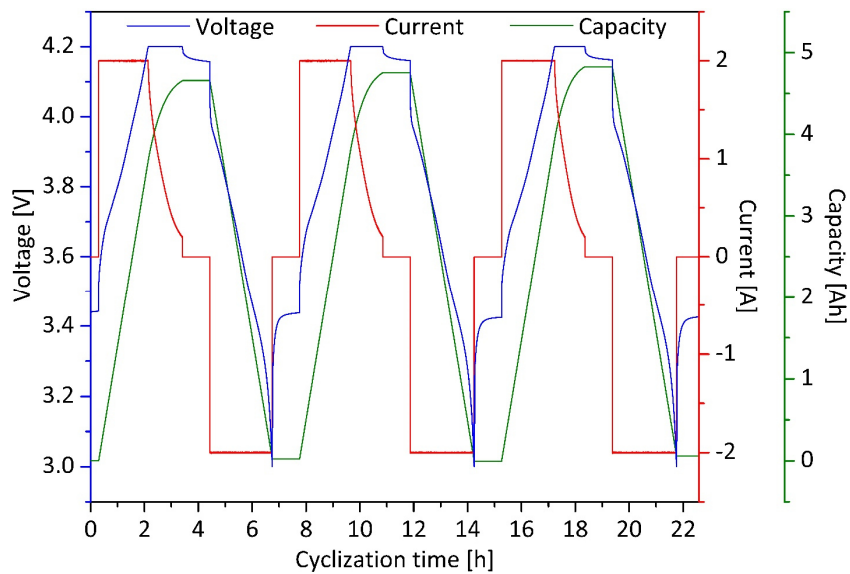


**Abbildung 4.106:** Post mortem Untersuchung einer Batteriezelle, die mit einem Kern-Bragg-Gitter im Inneren des anodenaktiven Materials versehen ist; gezeigt ist die dem Anodenmaterial zugewandte Separatorseite (links), das Anodenaktivmaterial mit Lichtwellenleiterabdruck (mitte) und die Rückseite des Anodenmaterials mit Lithiumabscheidungsspuren als Ergebnis der überdimensionierten Kathode (rechts).

Die hergestellten Zellen sind experimentelle Einheiten ohne perfekte Übereinstimmung in den Proportionen. Diese Umstände führen zu einer schnelleren Alterung der Proben, was durch die erkennbare Lithiummetallisierung und den relativ großen Kapazitätsverlust beim Laden und Entladen angezeigt wird. Durch weitere Verbesserungen im Zelldesign und eine genauere Abstimmung der Komponenten können zyklusstabilere, sensorintegrierte Batteriezellen hergestellt werden, mit denen der Einfluss und das Messsignal der optischen Sensoren über einen ausreichend langen Zeitraum untersucht werden, damit die Voraussetzungen für notwendige Entwicklungsschritte zur Realisierung einer Zustandüberwachung mit optischen Anodendehnungssensoren erfüllt sind. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, wie dehnungssensorintegrierte Pouch-Zellen über einen langen Zeitbereich mit etwa 170 absolvierten Zyklen vermessen werden und dabei keine beschleunigte Alterung eintritt.

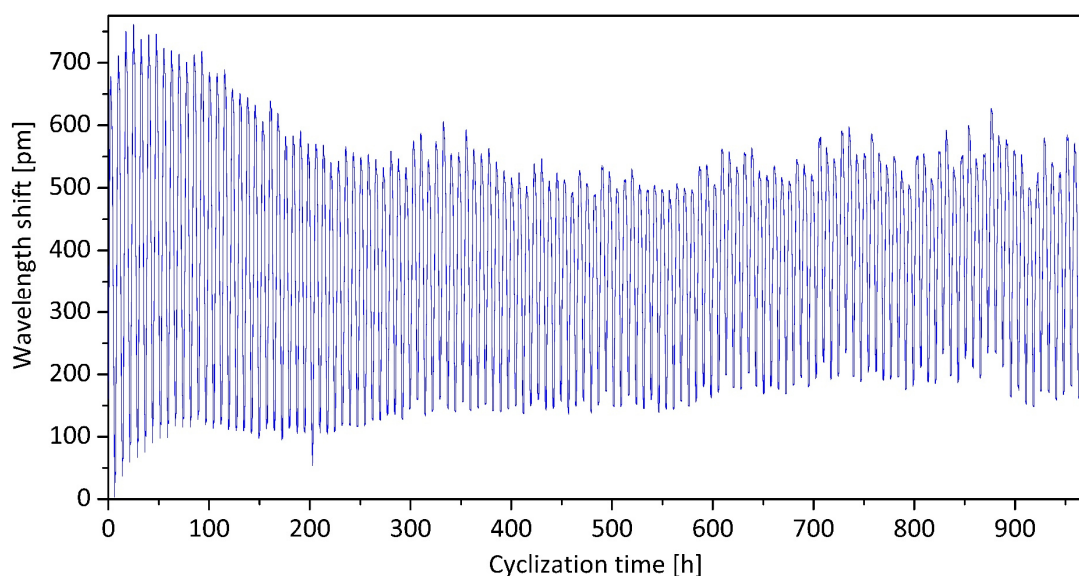
#### 4.4.3 Langzeitzyklisierung mit anodenseitiger Dehnungsüberwachung

Für die Realisierung einer Langzeitzyklisierung werden drei gleichartige Zellen nach dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Fertigungsverfahren hergestellt. Die Stromrate für die Ladung und Entladung wird auf 0,5C reduziert, wobei sich in Laderichtung nach dem Erreichen der Schlussspannung eine CV-Phase anschließt, welche beendet wird, sobald der Strom unter 0,2 A abgesunken ist. Die Verläufe der elektrischen Messwerte der Zyklen 1–3 der Zelle 1 sind in Abbildung 4.107 dargestellt. Insgesamt wird eine Kapazität von zirka 4,8 Ah erreicht. Der Spannungsrelaxationswert beträgt 3,43 V. Mit dem Anlegen des Ladestroms springt die Zellspannung rasch auf 3,56 V. Bis zu 3,68 V kommt es zu einer Verlangsamung des Anstiegs, welcher bis 3,83 V weiter verzögert wird. Bis zum Erreichen des Wertes 4,12 V verläuft der Spannungsanstieg wieder beschleunigt in einem linearen Verlauf. Im Anschluss daran, beim Annähern an die Ladeschlussspannung, ist eine sehr starke Erhöhung zu verzeichnen. Nach der Konstantspannungsphase relaxiert die Zellspannung auf 4,17 V und fällt mit dem Anlegen des Entladestroms justament auf 4,00 V. Bis zum Erreichen von 3,92 V ist danach ein langsamer Abfall erkennbar, der sich jedoch im Bereich bis 3,72 V beschleunigt. Eine weitere Erhöhung des Absinkens findet bis 3,57 V statt, woraufhin der typische S-Kurvenverlauf bis zur Entladeschlussspannung beginnt.



**Abbildung 4.107:** Elektrisches Zyklierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 1–3 nach dem Formieren mit den Zustandsgrößen Spannung, Strom und Kapazität.

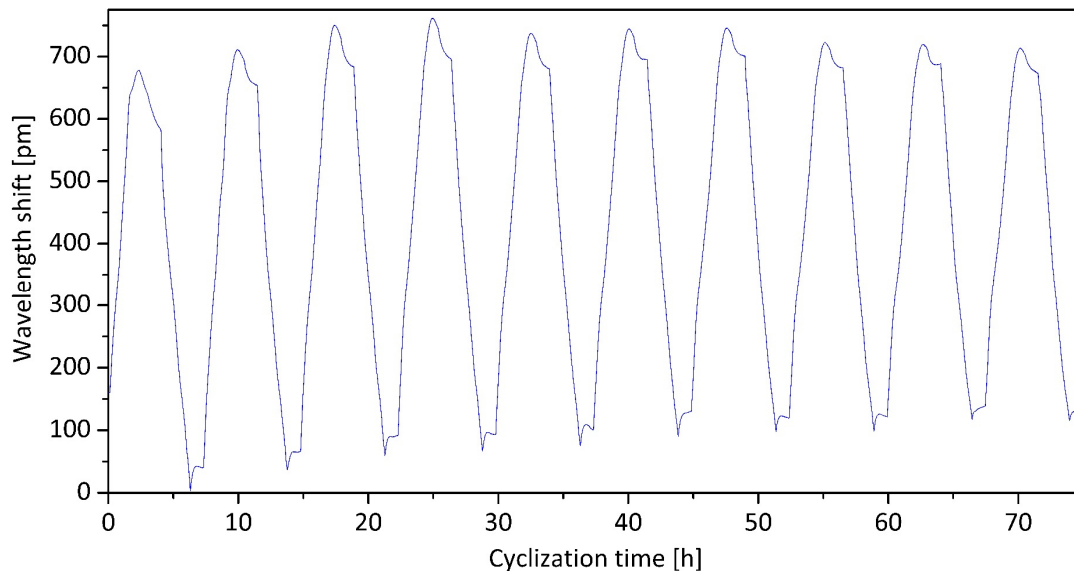
Durch kontinuierliche Zyklierung werden insgesamt 171 Ladungen und Entladungen bewerkstelligt. Das optische Signal des integrierten Dehnungssensors ist über den gesamten Verlauf in Abbildung 4.108 aufgezeigt. Während der ersten Zyklen wird ein Dehnungshub von zirka 700 pm erreicht. Bereits ab dem Zyklus 4 kommt es zu einer erkennbaren Abnahme sowohl des Dehnungsmaximums als auch des -minimums bis im Zyklus 10 der Dehnungshub noch etwa 600 pm beträgt. In der weiteren Folge fällt vor allem das Maximum, sodass im Zyklus 30 der Wert bei 450 pm liegt. Im Anschluss daran stabilisiert sich der Dehnungshub und nähert sich langfristig einer Gesamtwellenlängenverschiebung von 375 pm an. Je höher die Umgebungstemperaturen im Bereich der Zelle sind, desto höher ist auch der Wellenlängenbereich während eines Zyklus. Besonders ab der Experimentstunde 500 kann der temperaturbedingte Verlauf sehr gut abgelesen werden, da keine weitere Verkleinerung des Dehnungshubs zu verzeichnen ist.



**Abbildung 4.108:** Optisches Zyklierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor über den gesamten Versuchsbereich mit 171 Vollumladungen.

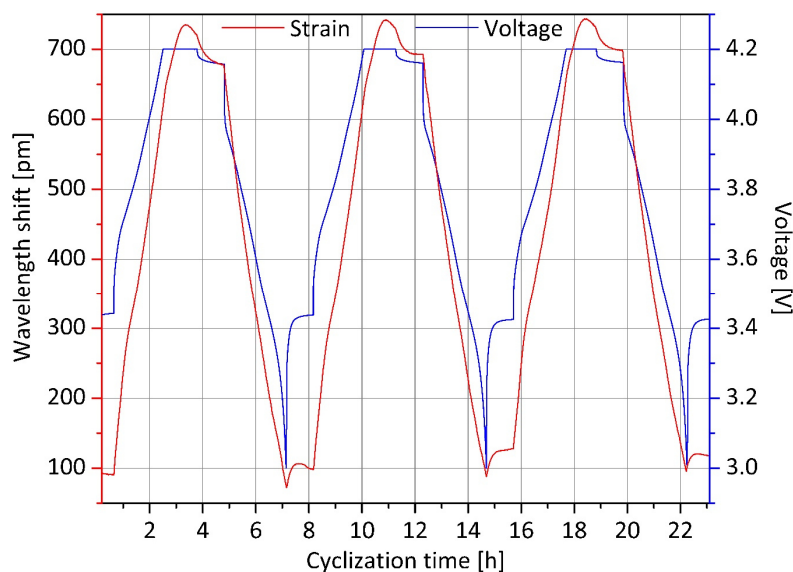


Eine genauere Betrachtung des Dehnungssignals erfolgt mithilfe der Abbildung 4.109, in der die Zyklen 1–10 aufgetragen sind. Sehr gut ist die Ausbildung der typischen Profilgestalt mit der Dehnungsüberhöhung am Ende der Ladephase bis zum Zyklus 4 erkennbar. Im Anschluss daran ist diese signifikante Ausprägung rückläufig. Außerdem ist der angleichende Trend der Dehnungsmaxima und der -minima feststellbar.



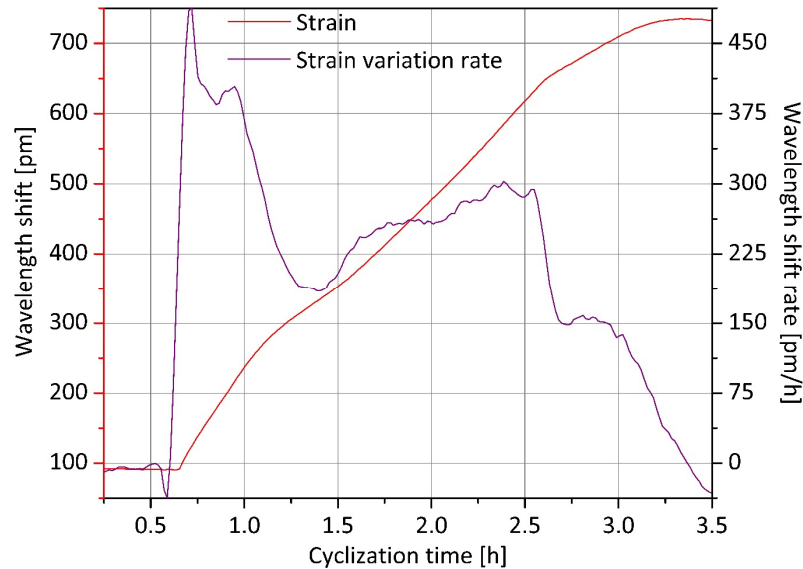
**Abbildung 4.109:** Optisches Zyklisierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 1–10.

In den Zyklen 5–7 stellt sich ein stabiler Signalverlauf ein. In Abbildung 4.110 sind die Dehnung und dazugehörige Zellspannung im entsprechenden Zeitbereich grafisch übereinandergelegt. Es ist auffällig, dass es beim Umschalten der Ladephasen zu einem eindeutigen Knick im Dehnungsverlauf kommt, das Amplitudenmaximum aber erst während der Hälfte der CV-Phase erreicht wird. Das Dehnungsprofil zeichnet sich durch eine bemerkenswerte Stetigkeit auf. Bis zu einem Wert von zirka 280 pm, bezogen auf die Ordinate der Abbildung, kommt es zu einem starken Anstieg des Zellvolumens, welcher bis etwa 370 pm entschleunigt auftritt.



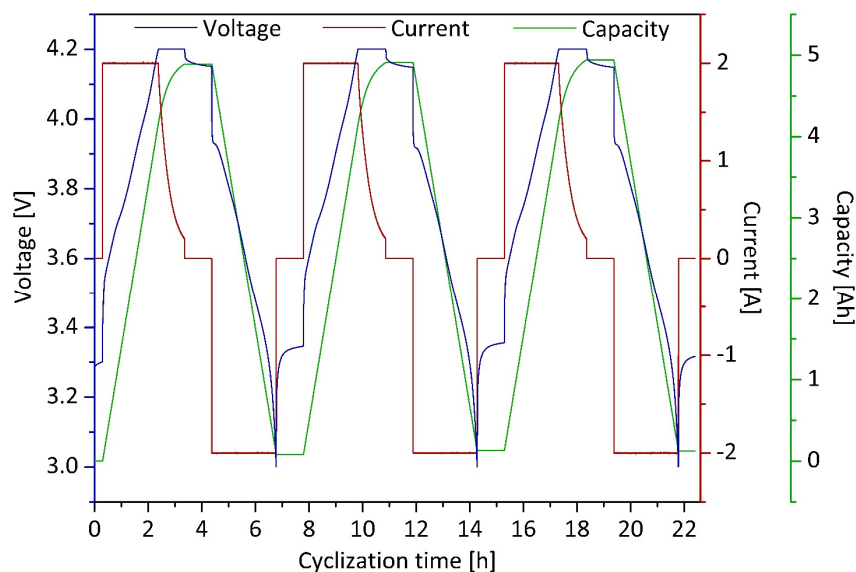
**Abbildung 4.110:** Überlagerung des optischen und elektrisches Zyklisierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 5–7 mit den Zustandsgrößen Dehnung und Spannung.

Sowohl bis 480 pm als auch bis 650 pm ist eine jeweils höhere Expansionsrate feststellbar. Während der Entladephase sind nur marginale Veränderungen in der Kompression zu erkennen. Ab etwa 500 pm tritt eine leichte Verlangsamung des Prozesses ein sowie kurzzeitig bei etwa 320 pm. Im Hinblick auf eine dehnungssignalgestützte Zustandserkennung sind charakteristische Knickpunkte und Ratenänderungen im Verlauf besonders geeignet. In Abbildung 4.111 ist ein Ausschnitt aus der Ladekurve des ersten Zyklus gezeigt, wobei zusätzlich die Änderungsrate der Volumenausdehnung aufgezeigt wird.



**Abbildung 4.111:** Ausschnitt aus dem in Abbildung 4.108 gezeigten Dehnungsverlauf während der Ladephase mit aufgetragener Dehnungsänderungsrate.

Die zuvor beschriebenen markanten Bereiche werden durch die Ableitung des Dehnungssignals grafisch dargelegt. Vor allem die hohe Steigungsrate zu Beginn und der zwischenzeitliche Abfall zu Experimentstunde 1 sowie die anknüpfend erkennbaren Stufen sind entscheidende Anhaltspunkte für die Zustandsbestimmung, deren genaue Untersuchung derzeit in der Abteilung Faseroptische Sensorsysteme im Fokus steht und an dieser Stelle nicht thematisiert wird. Im Folgenden wird der weitere Verlauf der Zyklierung betrachtet. In Abbildung 4.112 ist das elektrische Profil der Zyklen 90–92 gezeigt.



**Abbildung 4.112:** Elektrisches Zylisierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 90–92 mit den Zustandsgrößen Spannung, Strom und Kapazität.

Gegenüber den Startzyklen hat sich die Zellkapazität um etwa 0,2 Ah erhöht. Außerdem ist die CC-Ladephase nun deutlich länger. Fernerhin ist feststellbar, dass der Spannungseinbruch beim Einsetzen der Entladung wesentlich stärker ausgeprägt ist und es nun bis zu einem Abfall auf 3,92 V kommt. Des Weiteren relaxiert die Spannung in der anschließenden Pause nur noch bis zu einem Wert von 3,33 V. Der in diesem Bereich gemessene Dehnungsverlauf ist in der Abbildung 4.113 dargestellt.

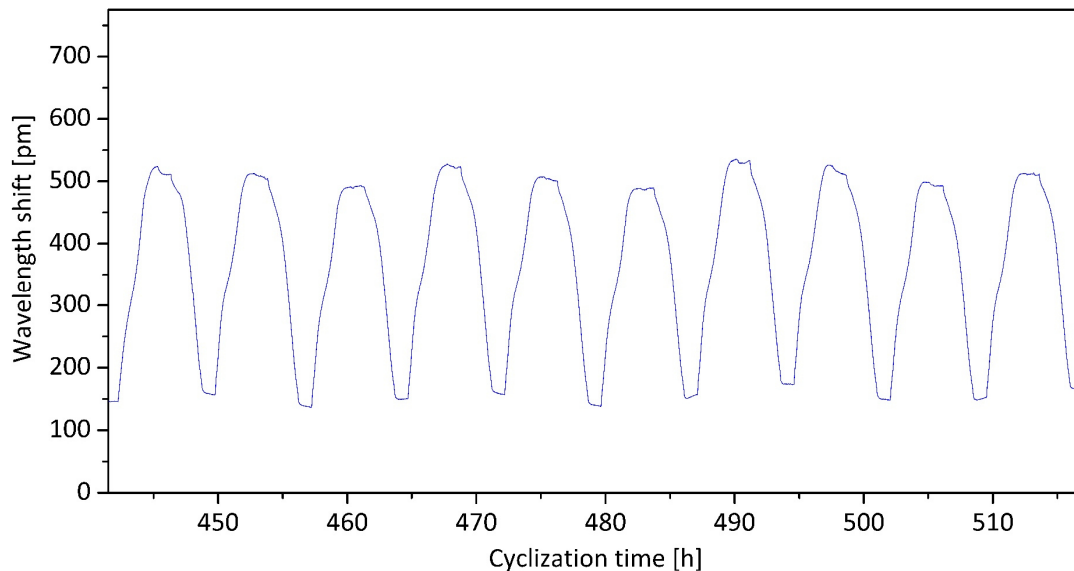


Abbildung 4.113: Optisches Zyklisierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 87–96.

Der Dehnungshub beträgt in etwa 375 pm. Einerseits ist die beinahe völlig ausbleibende Dehnungsüberhöhung und andererseits der fehlende Anstieg während der Spannungsrelaxation zwischen den jeweiligen Vollzyklen augenscheinlich. Die festgestellte Änderung im Dehnungssignal kann nicht mit den elektrischen Werten korreliert werden. In Abbildung 4.114 sind die elektrischen Messwerte während der Zyklen 160–162 aufgetragen. Im Spannungsverlauf kann gegenüber dem zuvor betrachteten Bereich keine Änderung erkannt werden, jedoch sinkt die Zellkapazität um 0,2 Ah auf den ursprünglichen, in den Zyklen 1–3 gemessenen Wert.

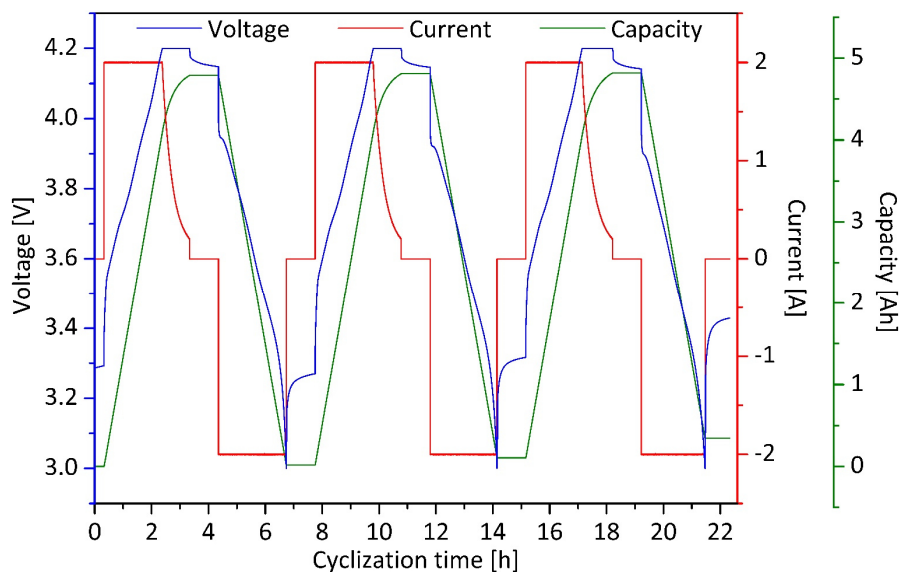
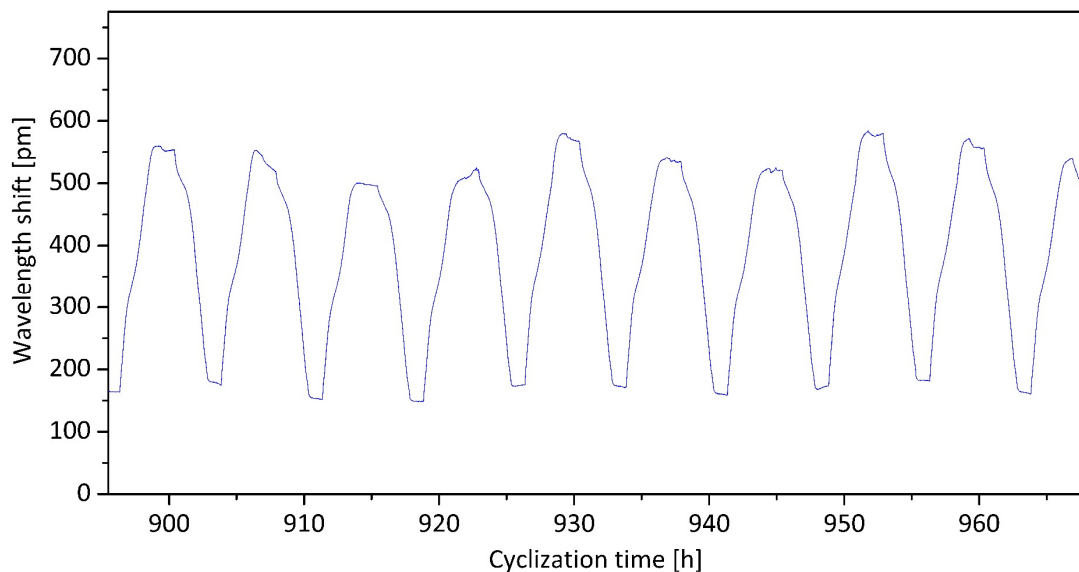


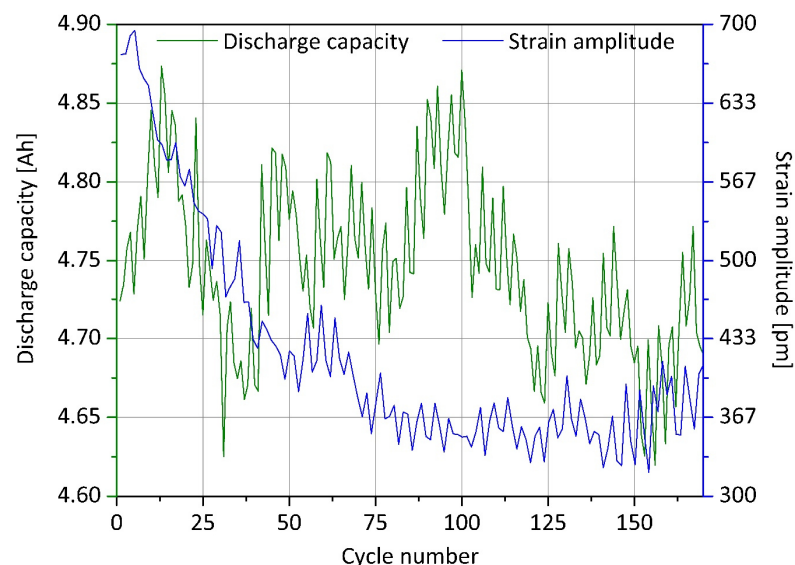
Abbildung 4.114: Elektrisches Zyklisierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 160–162 mit den Zustandsgrößen Spannung, Strom und Kapazität.

Das einhergehende optische Verlaufsprofil ist in Abbildung 4.115 dargestellt. Der Dehnungshub sinkt marginal bis auf 350 pm. Die Gestalt der Kurvenverläufe ist unterdessen näherungsweise gleichgeblieben, wobei eine gewisse Heterogenität in der Gestalt der einzelnen Amplituden vorherrscht.



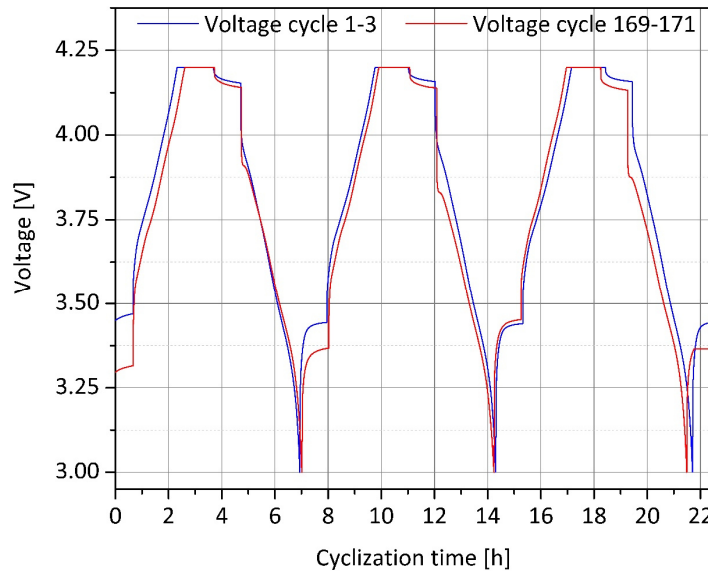
**Abbildung 4.115:** Optisches Zyklisierungsprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 160–169.

Grundsätzlich ist bei diesem Experimentteil eine Zusammenführung der optischen und elektrischen Zustandsmessung wenig aussagekräftig. In Abbildung 4.116 sind die Entladekapazität und der Dehnungshub der einzelnen Vollzyklen gegenübergestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die dehnungsbedingte Wellenlängenverschiebung bis zum Zyklus 50 stark und bis zum Zyklus 75 leicht abnimmt. Anschließend ist keine signifikante Änderung mehr feststellbar. Die Zellkapazität hingegen variiert sowohl zwischen den einzelnen Zyklen als auch in längerfristiger Perioden, was ein Zeichen dafür ist, dass vor allem die vorherrschende Umgebungstemperatur einen dominanten Einfluss auf die verfügbare Ladungsmenge hat. Die integrierte Glasfaser wirkt sich indessen nicht auf die elektrische Leistungsfähigkeit der Zellen aus.



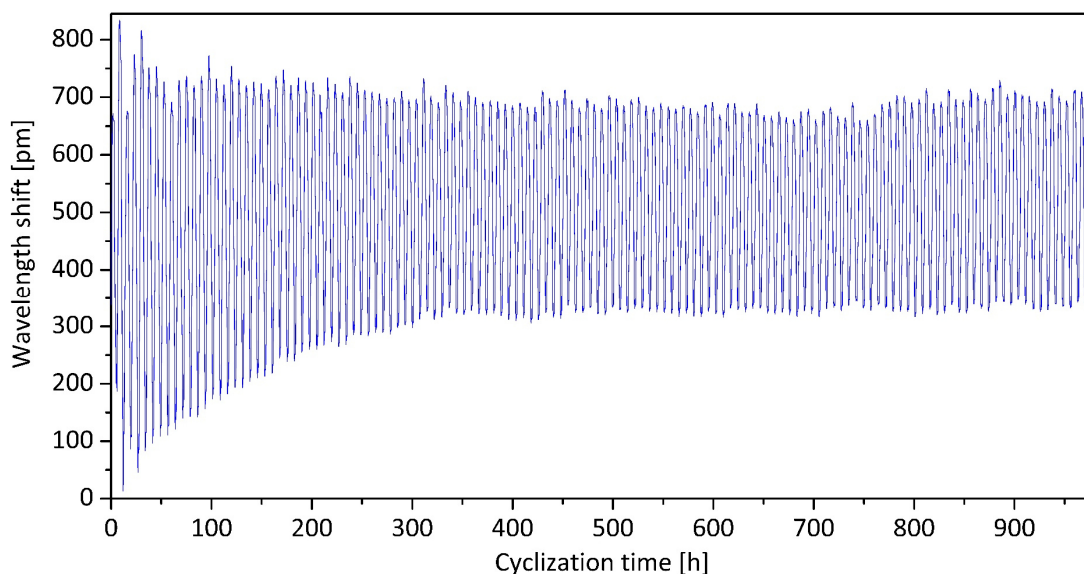
**Abbildung 4.116:** Gegenüberstellung der Entladekapazität und des Dehnungshubs der einzelnen Vollzyklen der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor.

Zum Vergleich dazu wird nun die zweite gleichsam hergestellte Zelle betrachtet. In Abbildung 4.117 sind Spannungsverläufe der ersten und letzten Zyklen zusammen aufgetragen. Die Periode eines Zyklus ist zu Beginn der Untersuchung geringfügig länger. Fernerhin tritt eine stärkere Relaxation der Spannung nach der Entladung auf und der Spannungseinbruch nach dem Anlegen des Entladestroms ist weniger stark ausgeprägt. Der Zyklus 171 weist Unstimmigkeiten gegenüber den beiden zuvor aufgenommenen Zyklenprofilen auf.



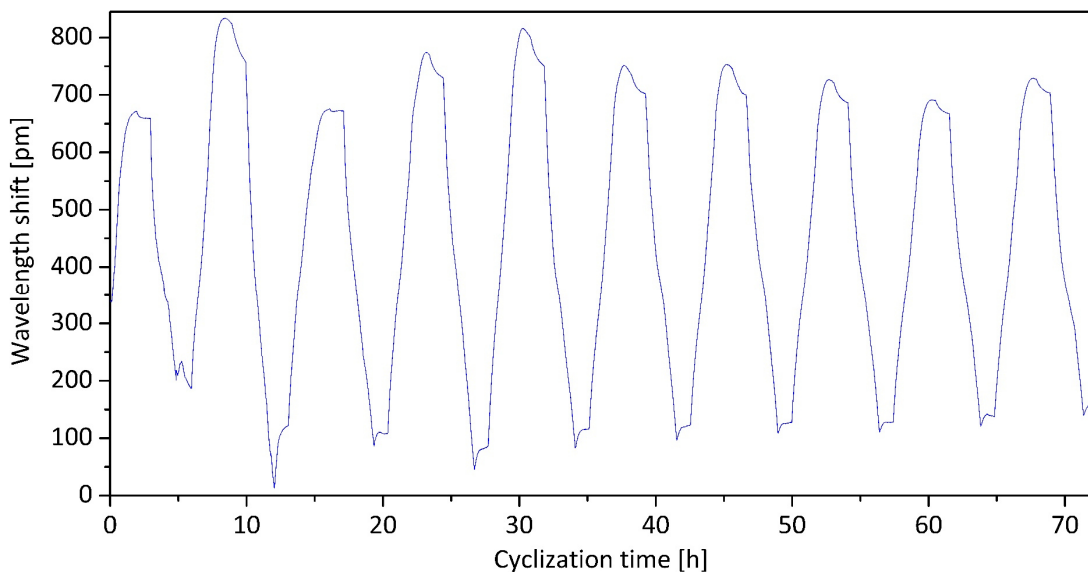
**Abbildung 4.117:** Vergleich der elektrischen Zyklierungsprofile der Zelle 2 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 1–3 sowie 169–171 mit den Zustandsgrößen Spannung, Strom und Kapazität.

Der in Abbildung 4.118 aufgezeigt optische Verlauf ergibt ein gegenüber der Zelle 1 geringfügig anderes Profil, da die detektierte fortschreitende Einschränkung des Wellenlängenbereichs fast ausschließlich durch eine Erhöhung des Dehnungsminimums bewirkt wird. Zu Beginn der Zyklierung ist ein Dehnungshub von ungefähr 770 pm feststellbar. Dieser fällt kontinuierlich bis etwa zum Zyklus 50 bis auf 400 pm ab und bleibt danach quasi unverändert.



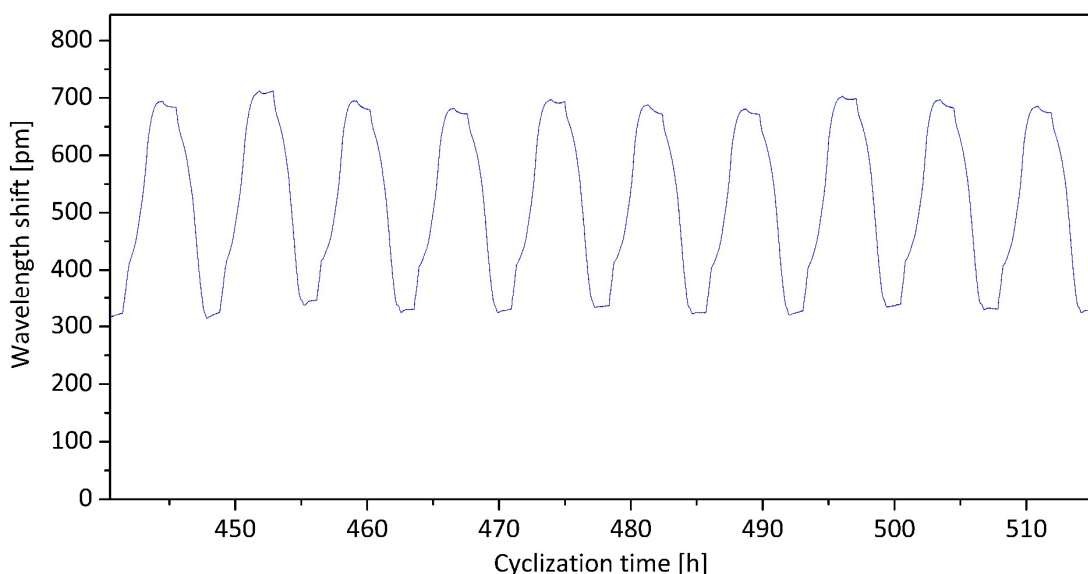
**Abbildung 4.118:** Optisches Zyklierungsprofilbild der Zelle 2 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor über den gesamten Versuchsbereich mit 171 Vollumladungen.

Die ersten zehn Zyklen sind im Auszug in Abbildung 4.119 dargestellt. Erst ab dem Zyklus 4 tritt ein stabiles Profilbild in Erscheinung. Sofort ist jedoch der Trend erkennbar, dass sowohl die Dehnungsüberhöhung als auch das Relaxationsminimum rudimentarisieren.



**Abbildung 4.119:** Optisches Zyklisierungsprofilbild der Zelle 2 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 1–10.

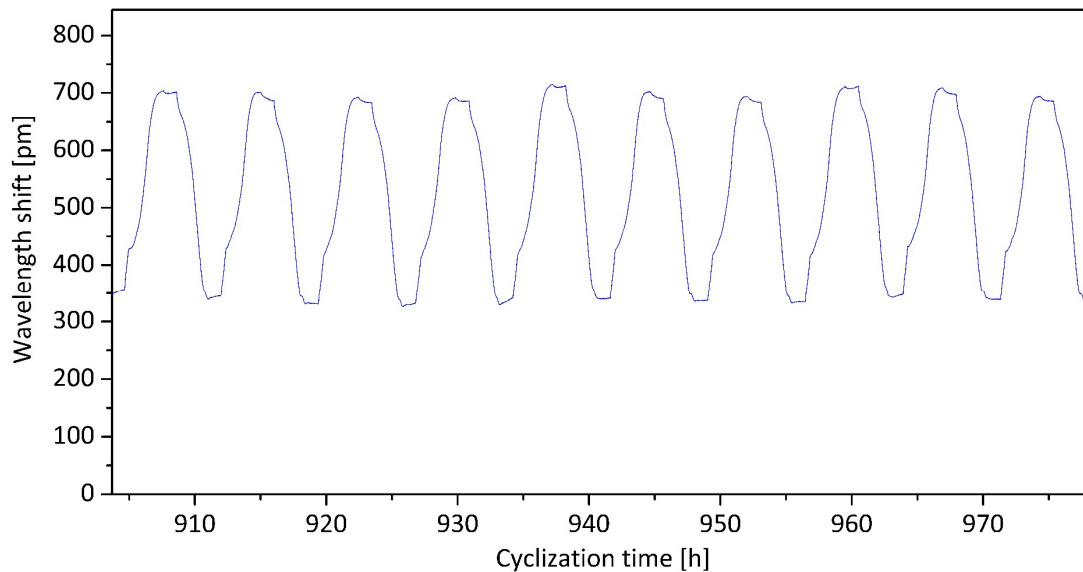
Der weitere Zyklisierungsverlauf ist in Abbildung 4.120 dargestellt. Wie zuvor kommt es zu einer deutlichen Einschränkung des Wellenlängenbereichs infolge der Umladung. Die Profile der einzelnen Zyklen sind jedoch sehr homogen und zeigen beispielsweise eine gewisse Relaxierung nach dem Ende der Entladung. Außerdem ist der markante Knick in der Anfangsphase der Ladung augenscheinlich. Gegenüber dem Ausgangszustand liegt die Grundlinie des Dehnungssignals bei 300 pm.



**Abbildung 4.120:** Optisches Zyklisierungsprofilbild der Zelle 2 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 87–96.

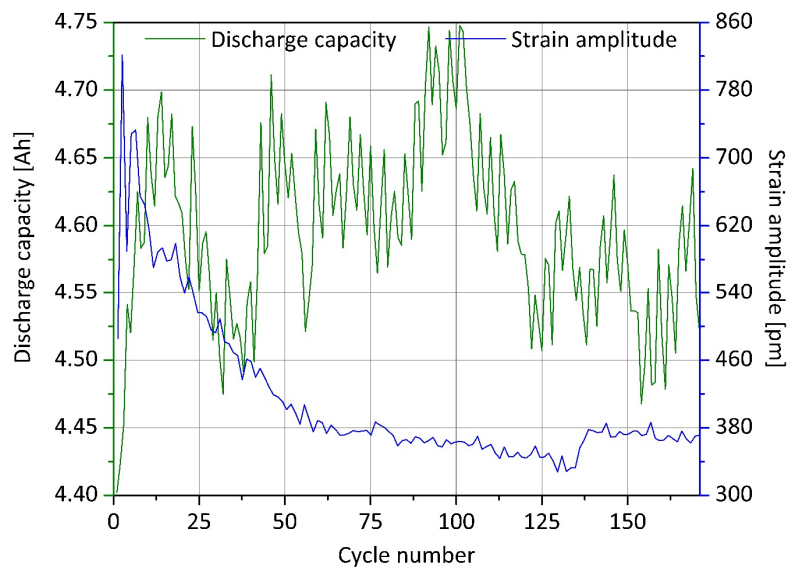
Der Dehnungssignalverlauf der Zyklen 160–169 ist in Abbildung 4.121 aufgeführt. Insgesamt verschiebt sich das Wellenlängenniveau im Vergleich zu den Zyklen 87–96 zu leicht höheren Werten, in der grundsätzlichen Gestalt der Amplituden ist jedoch keine Änderung wahrnehmbar.





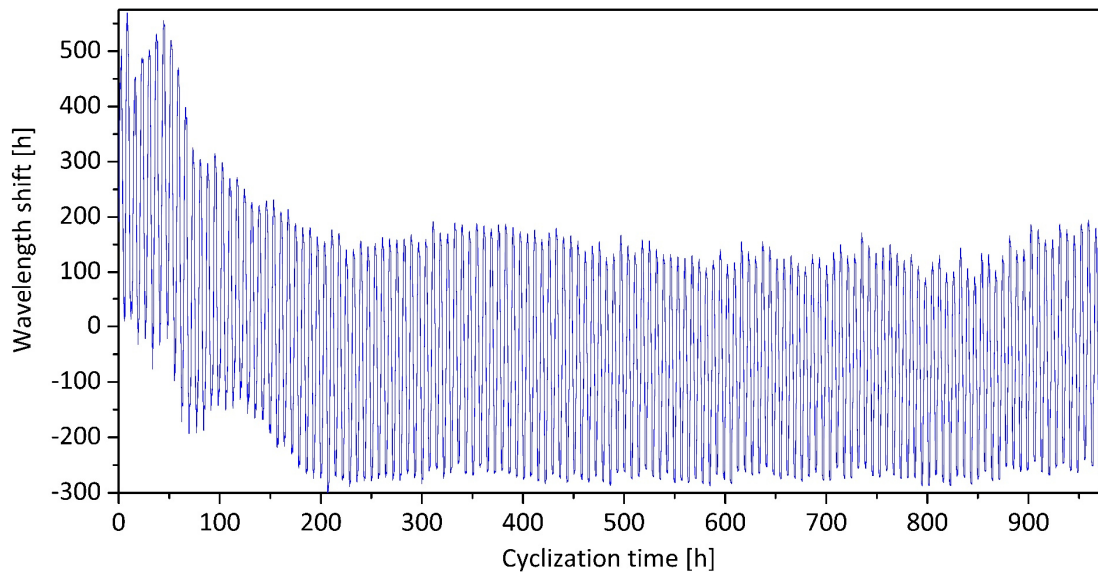
**Abbildung 4.121:** Optisches Zyklisierprofilbild der Zelle 2 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 160–169.

Ähnlich wie auch bei Zelle 1 kommt es bis zum Zyklus 50 zu einer schnellen und bis zum Zyklus 75 zu einer langsameren Abnahme des Dehnungshubs. Bis zum Zyklus 130 ist ein minimales weiteres Absinken erkennbar, welches durch einen Sprung bei Zyklus 137 unterbrochen wird. Die Entladekapazität liegt im Mittel 0,15 Ah niedriger als bei Zelle 1. Auch hier ist kein klarer Trend, der auf eine Alterung hindeuten könnte, feststellbar. Die Gegenüberstellung der Entladekapazität und des Dehnungshubs wird mithilfe der Abbildung 4.122 vorgenommen.



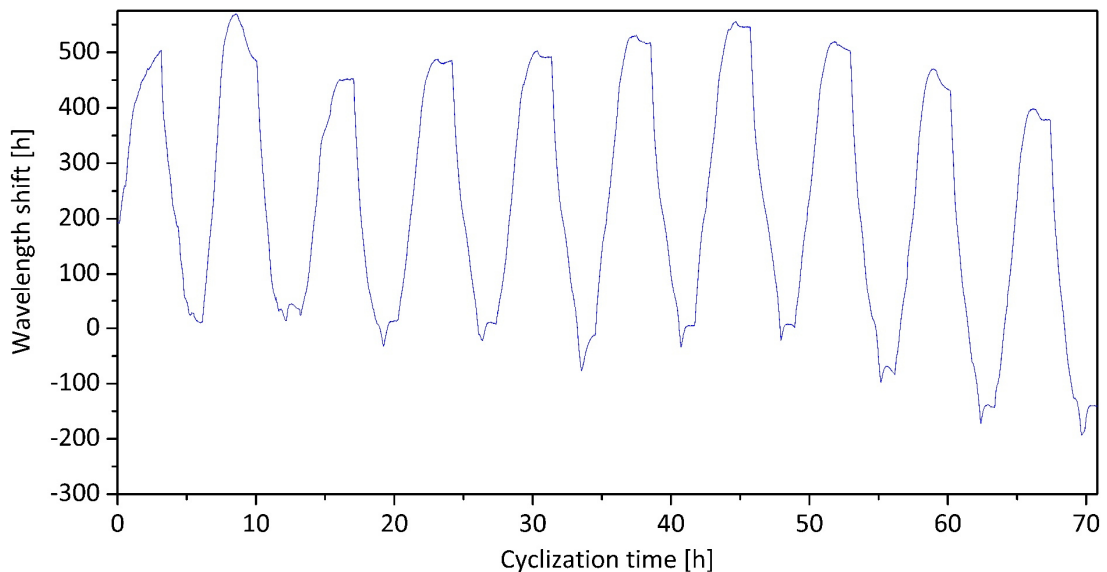
**Abbildung 4.122:** Gegenüberstellung der Entladekapazität und des Dehnungshubs der einzelnen Vollzyklen der Zelle 2 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor.

Abschließend wird das Verhalten der Zelle 3 untersucht. Dazu ist eingangs in Abbildung 4.123 das gesamte, mithilfe des anodenseitig integrierten Dehnungssensors aufgenommene Zyklisierprofilbild dargestellt. Der Dehnungshub ist mit ungefähr 500 pm deutlich geringer als bei den zuvor untersuchten Zellen. Jedoch kommt es Verlauf der Messung zu keiner signifikanten Einengung des Wellenlängenbereichs. Auffällig ist außerdem, dass das Signal gesamtheitlich während der ersten 30 Zyklen um zirka 350 pm abfällt.



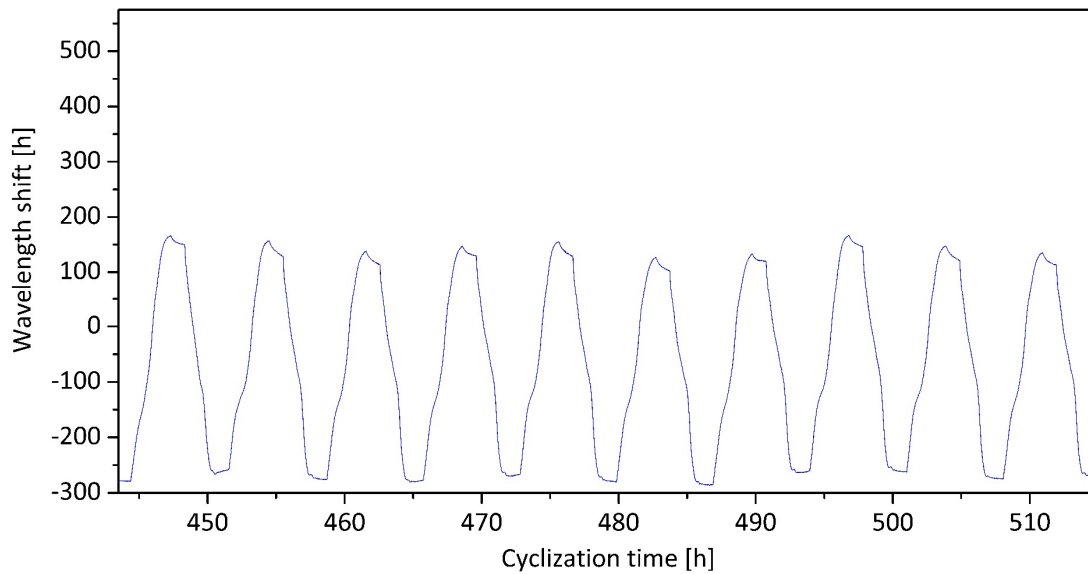
**Abbildung 4.123:** Optisches Zyklisierprofilbild der Zelle 3 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor über den gesamten Versuchsbereich mit 171 Vollumladungen.

In Abbildung 4.124 ist der Dehnungsverlauf in den ersten zehn Umladungen dargestellt. Bereits zu Beginn, mit Ausnahme des Zyklus 2, ist keine Dehnungsüberhöhung während der Ladung ausgeprägt, wobei jedoch die Relaxation nach dem Abschluss der Entladung festgestellt werden kann. Nach dem Zyklus 7 setzt der zuvor beschriebene Signalabfall ein.



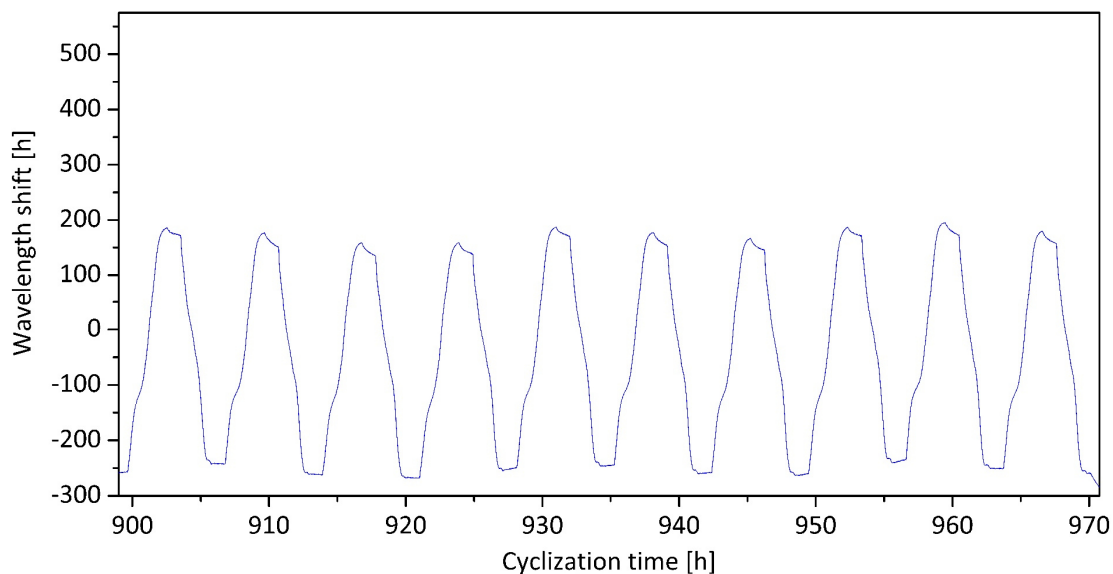
**Abbildung 4.124:** Optisches Zyklisierprofilbild der Zelle 3 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 1–10.

Ein Ausschnitt des mittleren Zyklisierbereiches ist in Abbildung 4.125 aufgezeigt. Der Dehnungshub liegt im Vergleich mit den beiden anderen Zellen und unter dem Hintergrund des zunächst lediglich erreichten, niedrigen Anfangswerts auf einem relativ hohen Niveau. Jedoch befindet sich die Dehnungsmittellinie bereits sehr stark im negativen Bereich. Der Signalverlauf ist erneut sehr gleichförmig und ähnelt der Gestalt der Amplituden der Zelle 2, wobei der Knick in der Ladephase deutlich wenig stark ausgeprägt ist und die Spannungsrelaxation nach dem Entladen vollständig ausbleibt.



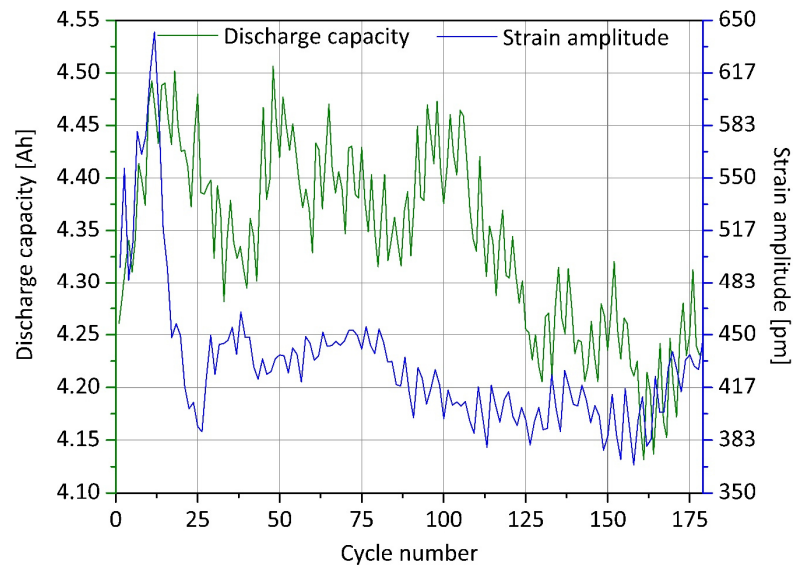
**Abbildung 4.125:** Optisches Zyklisierprofilbild der Zelle 3 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 87–96.

In Abbildung 4.126 ist der Endbereich der Zyklisierung aufgezeigt. Im Verlauf kann keine weitere Änderung des Verhaltens erkannt werden. Sowohl der Dehnungshub als auch die Amplitudengestalt sind unverändert.



**Abbildung 4.126:** Optisches Zyklisierprofilbild der Zelle 3 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 160–169.

Wie in Abbildung 4.127 dargestellt ist der Bereich der Wellenlängenverschiebung bei Zelle 3 bereits zu Beginn deutlich kleiner. Zunächst kommt es zu einem signifikanten Anstieg des Dehnungshubs, welcher in der Folge wieder stark abfällt. Ab dem Zyklus 28 bleibt das Signal weitestgehend unverändert und liegt in Relation mit den Vergleichsmessungen auf einem höheren Niveau, wobei die Abweichung bei den einzelnen Vollladungen recht groß ist. Die Zellkapazität erreicht mit durchschnittlich 4,40 Ah nur einen niedrigen Wert. Zwischen dem Zyklus 110 und 125 kommt es zu einem merklichen Kapazitätsrückgang, welcher sich jedoch nicht im Dehnungssignal widerspiegelt. Im hinteren Zyklisierbereich ist kein weiteres Absinken feststellbar.



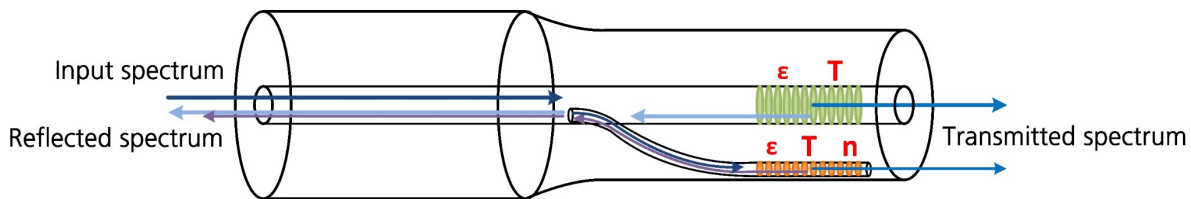
**Abbildung 4.127:** Gegenüberstellung der Entladekapazität und des Dehnungshubs der einzelnen Vollzyklen der Zelle 3 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor.

Die Streuung in den Dehnungsverläufen zwischen den einzelnen gleichartig aufgebauten Zellen ist relativ groß. Dennoch kann in allen drei Fällen das Verhalten der Anode über den gesamten Zyklierbereich untersucht werden. Da elektrisch bestimmte Effekte mitunter nicht mit den optischen korrelieren, ist davon auszugehen, dass es zu einer lokalen Veränderung direkt an der Sensorstelle kommt. Die aufgezeichneten Verläufe legen kein Ablösen des Sensors nahe, jedoch könnte das Aktivmaterial um die Glasfaser möglicherweise weniger stark an den Lithiierungs- und Delithiierungsprozessen beteiligt sein. Dieser Vorgang würde vor allem zu Beginn der Charakterisierung auftreten, wo auch ein starker Abfall des Dehnungshubs zu verzeichnen ist. Bemerkenswert an den Messungen ist, dass gänzlich kein lokales Dehnungsmaximum am Entladungsende ausgeprägt ist. Der extern detektierte Effekt ist entsprechend auf ein kathodenseitiges Verhalten zurückzuführen. Außerdem sind die aufgenommenen Verlaufsprofile deutlich stetiger als erwartet und weisen weniger deutlich markante Knickpunkte auf. Aus diesem Grund ist es im nächsten Entwicklungsschritt erforderlich auch das Kathodenverhalten genau zu charakterisieren, um eine vollständige Trennung der einzelnen Signalbestandteile zu ermöglichen, was Voraussetzung für eine spätere Degradationszuordnung ist. Neben den Elektroden offenbart auch der Elektrolyt Informationen zur Zustandserkennung einer Lithiumionenbatterie. Der wichtigste Indikator dabei ist die Leitsalzkonzentration, die sich proportional zur Menge des verfügbaren Aktivlithiums verhält. Es wird vermutet, dass eine signifikante Änderung der Konzentration sich auch messbar auf den Elektrolytbrechungsindex auswirkt. Im nächsten Abschnitt wird deshalb die Entwicklung eines optischen Sensors demonstriert, mit welchen im Zellinneren eine Brechungsindexmessung realisiert werden kann.

## 4.5 Brechungsindexmessung im Elektrolyten

Nach Formel 41 ist die Reflexionswellenlänge eines Bragg-Sensors nicht nur von der Temperatur und der Ausdehnung abhängig, sondern wird auch durch den effektiven Brechungsindex festgelegt. Innerhalb einer Glasfaser ist dieser Wert feststehend, da keine Interaktion mit der Umgebung auftritt. Um den Brechungsindex zu analysieren, muss das Bragg-Gitter also in direktem Kontakt mit einem Umgebungsmedium stehen. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, wenn durch den Einsatz von

Fluorwasserstoffätzung die Glasummantelung der Faser bis auf den Kern entfernt wird. Der verbleibende Glaskörper hätte jedoch einen Durchmesser von lediglich 6–9  $\mu\text{m}$  und würde jegliche mechanische Stabilität missen, die für eine spätere Verarbeitung und Zellintegration in der Handschuhbox unter Schutzgasatmosphäre notwendig ist. Zur Lösung dieser Problemstellung trägt ein in der Abteilung Faseroptische Sensorsysteme entwickeltes Produktionsverfahren bei [4.26]. Durch den Einsatz der zuvor beschriebenen Femtosekundenlaserprozessiermethode kann ein Mantelwellenleiter vom Faserkern bis zum Glasrand hergestellt werden. Dabei wird das Messlicht nach der Einkopplung auf zwei Pfade aufgeteilt. An der axial gleichen Position wird im Randbereich der Faser ein zweites Bragg-Gitter in den gefertigten Wellenleiter integriert (Rand-Bragg-Gitter). Das Schema des für die Zustandsgrößen Temperatur  $T$ , Dehnung  $\epsilon$  und Brechungsindex  $n$  sensitiven optischen Kompensationssensors ist in Abbildung 4.128 dargestellt.

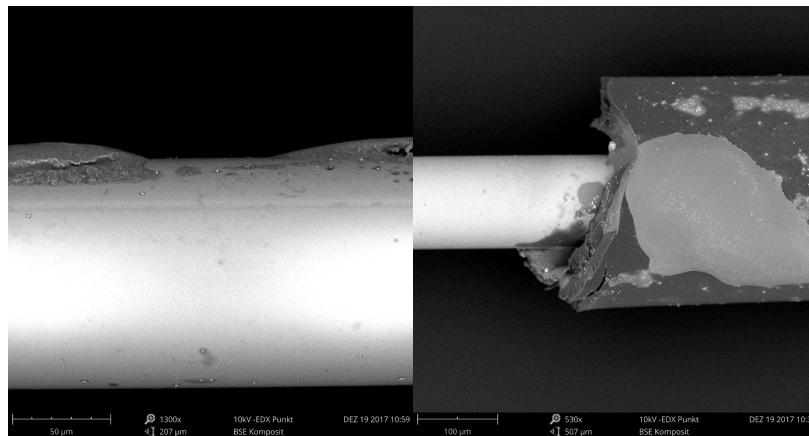


**Abbildung 4.128:** Schematische Darstellung der Lichtreflexion an Bragg-Sensorelementen in einer Glasfaser mit einem Kern- und Rand-Bragg-Gitter; durch zusätzliches Prozessieren eines peripheren Randlichtwellenleiters kann ein Teil des Kernlichts umgeleitet und zum Faserkantenbereich geführt werden, wo es an dem dort eingeschriebenen Bragg-Gitter in gleicher Weise wie im Kern reflektiert wird. Durch mildes Fluorwasserstoffätzen kann die Empfindlichkeit für Brechungsindexschwankungen des Randwellenleitersensors (orangefarben) erhöht werden.

Mit der Integration eines solchen photonischen Sensors in eine Lithiumionenbatteriezelle können die Ausdehnung der Elektroden und Temperaturschwankungen an den Reaktionsstellen mit dem Bragg-Gitter, welches sich genau im zentralen Faserkern befindet, erfasst werden und gleichzeitig besteht die Möglichkeit mit dem zweiten Bragg-Gitter im Faserrandbereich Stoffmengenzusammensetzungsänderungen im Zellinneren zu messen, da die evaneszenten Felder der Lichtleitung direkt vom lokalen Brechungsindex beeinflusst werden. Letztgenannte Parameterinformation ist besonders wichtig, wenn aufgrund von Degradationsprozessen Veränderungen der Leitsalzkonzentrationen auftreten, zum Beispiel beim Wachstum von Elektrolytgrenzschichten. Dies führt zur Passivierung der Materialien, die aktiv an den internen elektrochemischen Prozessen beteiligt sind. Bei der gewünschten Bildung und dem unerwünschten weiteren Wachstum der Feststoffelektrolytgrenzschicht werden beispielsweise an den Diffusionsvorgängen beteiligte Lithiumionen sorbiert und stehen somit nicht mehr für die Zellzyklisierung zur Verfügung. Durch die Verwendung des entwickelten optischen Sensors in den nachfolgend vorgestellten Experimenten soll eine Grundlage für zukünftige nichtelektrische Messungen zur gleichzeitigen internen und externen Zustandsüberwachung von Lithiumionenbatteriezellen geschaffen werden.

Als Lichtleiter für den optischen Sensor wird eine polyimidbeschichtete Einmodenglasfaser verwendet (SMF810-E5/125PI, Leoni, Deutschland). Im ersten Schritt wird das Messlicht im Glasfaserkern anteilig zum Faserrand geleitet. Dazu wird mithilfe der Punkt-zu-Punkt-Prozessiermethode ein S-förmiger Einmodenmantelwellenleiter eingeschrieben, der am Startpunkt tangential zum Kern und am Ende parallel zum Rand der Glasfaser verläuft. Während der Herstellung durchläuft die faserführende Fahrbühne (N-565.260 Linear Translation Stage, Physikalische Instrumente, Deutschland) eine dreidimensionale Trajektorie mit einer Geschwindigkeit von 0,25 mm/s, wobei der Femtosekundenlaser 5.000 Lichtpulse pro Sekunde mit einer Pulsenergie von 50 nJ emittiert (PE9-ES-C, Ophir, Israel). Durch das Abfahren von insgesamt 21 derartiger Bahnen in der Offsetform eines Leiterbündels [4.27] und der damit jeweils

einhergehenden Brechungsindexerhöhung entsteht im Glasmantel der Faser ein individuell gestalteter Wellenleiter mit einem Durchmesser von  $5,6\text{ }\mu\text{m}$ . Der geradlinige Endabschnitt parallel zum Glasrandbereich der Faser wird mit einer Länge von  $2\text{ mm}$  gefertigt. In dessen hinterem Abschnitt erfolgt wiederum mit einer Länge von  $1\text{ mm}$  das Einschreiben des Rand-Bragg-Gitters der dritten Ordnung mit  $1200$  Brechungsindexvariationspunkten und einer Reflexionswellenlänge von  $825\text{ nm}$ . Aufgrund der im Vergleich zum Faserkern ungünstigeren Lichtführungseigenschaften und der Streuung des Lichts an der Koppelstelle ist die Sensorreflektivität bei gleichen angewandten Femtosekundenlaserparametern geringer. Im konkreten Fall wird bei einer Pulsenergie von  $250\text{ nJ}$  ein Reflektivität von  $10\%$  erreicht. Im nächsten Schritt wird ein Kern-Bragg-Gitter mit gleichen Eigenschaften in die axial identische Position im Faserkern integriert. Lediglich die Pulsenergie wird auf  $65\text{ nJ}$  reduziert, sodass ein Zielreflektivität von  $3\%$  bewerkstelligt wird. Zusätzlich wird die Gitterkonstante so eingestellt, dass eine Reflexionswellenlänge von  $829\text{ nm}$  erreicht wird, damit das Rand-Bragg-Gitter mit einem optischen Spektrometer vom kompensierenden Kern-Bragg-Gitter unterschieden werden kann. Für eine brechungsindexabhängige Messung muss die umgebende Polymerfaserummantelung entfernt werden. Hierdurch wird das Rand-Bragg-Gitter direkt den Umgebungsbedingungen ausgesetzt. Das Entfernen der Polyimidschicht erfolgt durch Schwefelsäureätzung mit einer Säurekonzentration von  $98\%$  bei  $60,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  für  $20\text{ s}$ . In Abbildung 4.129 sind rasterelektronenstrahlmikroskopische Aufnahmen der entmantelten Sensorstelle gezeigt.



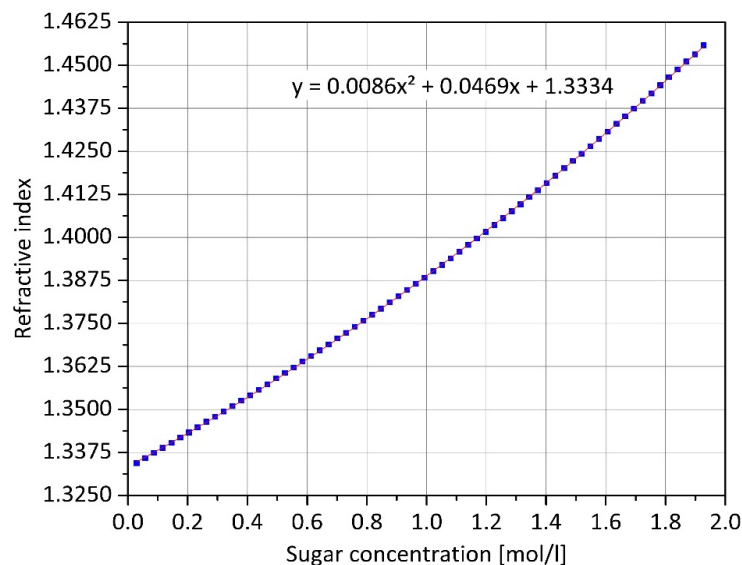
**Abbildung 4.129:** Rasterelektronenstrahlmikroskopische Aufnahmen der geätzten Glasoberfläche der Faser mit dem Randwellenleiter (links) und der Übergangszone zwischen dem offengelegten Glasmaterial (Außendurchmesser:  $125\text{ }\mu\text{m}$ ) und der Polyimidschicht ( $175\text{ }\mu\text{m}$ ); im linken Bild ist das Rand-Bragg-Gitter bei etwa  $25\text{ }\mu\text{m}$  von der Oberkante der gezeigten Faser gut zu erkennen. Durch Quellung während der Verarbeitung erscheint die Polyimidbeschichtung im rechten Bild übermäßig groß.

Um die Empfindlichkeit des Rand-Bragg-Sensors für Brechungsindexschwankungen zu erhöhen, wird die laserbearbeitete Glasoberfläche vorsichtig angeätzt. Bei einer Umgebungstemperatur von  $0,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird die Glasfaser für  $85\text{ min}$  einem Flusssäurebad mit einer Konzentration von  $8\%$  ausgesetzt. Dadurch sinkt die Intensität des Randsensors um etwa zwei Drittel, sodass sowohl das Kern- als auch das Rand-Bragg-Gitter eine Reflektivität von etwa  $3\%$  aufweisen. Mit dem auf diese Weise hergestellten optischen Kompensationssensor können fortan Messungen in Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex durchgeführt werden. Um diese spezifische Messgröße ausschließlich zu analysieren, wird die Wellenlängenverschiebung des Kern-Bragg-Gitters von der Gesamtwellenlängenverschiebung des Rand-Bragg-Gitters subtrahiert.

Im nächsten Schritt wird bei einer konstanten Temperatur von  $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Brechungsindexanalyse einer wässrigen Lösung mit steigendem Zuckergehalt durchgeführt. Bis zu einem Wert von  $1,9\text{ mol/l}$

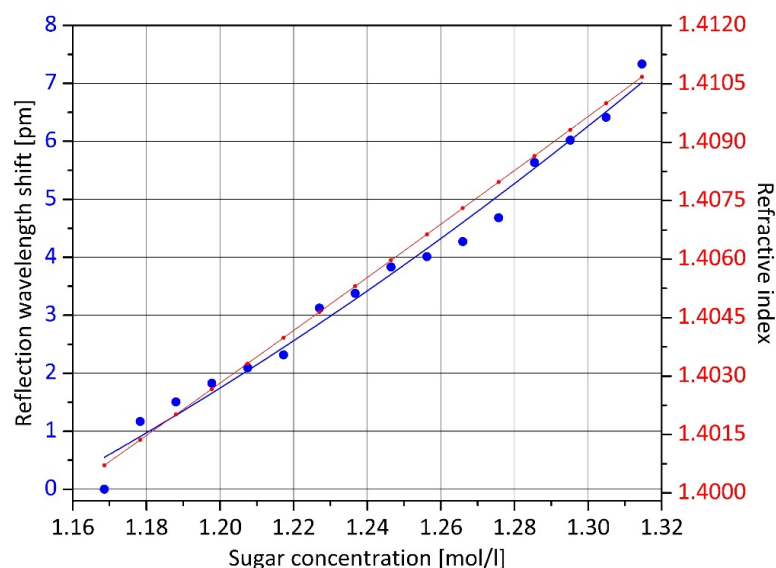


werden die molaren Konzentrationen mit einem Abbe-Refraktometer 68 Mal äquidistant gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.130 zusammengestellt, wobei in der Grafik zusätzlich eine Approximierung der Messung durch ein Polynom der zweiten Ordnung erfolgt.



**Abbildung 4.130:** Änderung des Brechungsindex einer Zuckerlösung mit zunehmender Konzentration; die mittels Refraktometer gemessenen Kurvenwerte werden durch eine quadratische Gleichung angenähert.

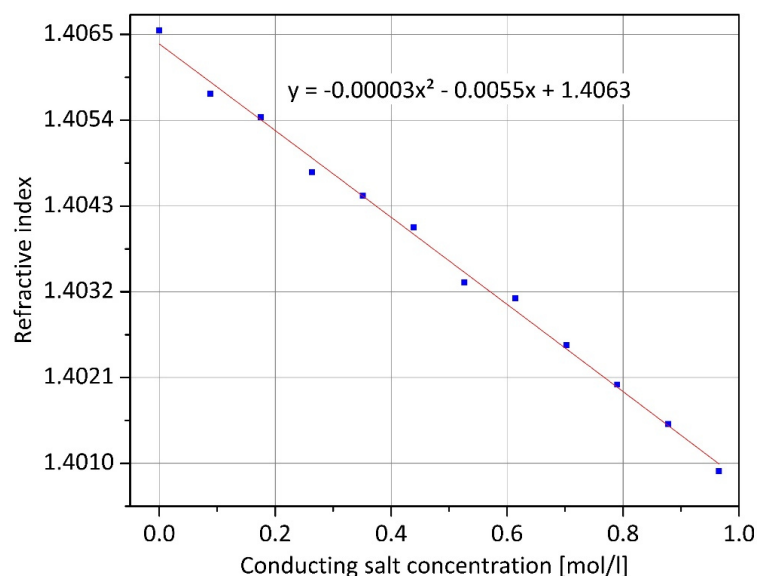
Anschließend werden in einem Konzentrationsbereich zwischen 1,16 mol/l und 1,32 mol/l, der für nachfolgende Experimente hinsichtlich des zu erwartenden Reflexionswellenlängenbereichs der optischen Sensoren charakteristisch ist, 16 Messungen mit äquidistant ansteigendem Konzentrationsgrad mit dem zuvor hergestellten Sensor mit integriertem Rand-Bragg-Gitter und kompensierendem Kern-Bragg-Gitter durchgeführt. Nach jeder Zuckerzugabe wird die Lösung für 15 min im Becherglas gerührt und die Werterfassung beginnt nach einer Wartezeit von weiteren 2 min. Das Resultat ist in Abbildung 4.131 dargestellt. Um eine ausreichende Langzeitstabilisierung zu erreichen, wird das in Abschnitt 4.3 beschriebene Interrogatorsystem mit Depolarisationsfunktion eingesetzt.



**Abbildung 4.131:** Vergleich des in der Abbildung 4.130 gezeigten Ergebnisses (rote Kurve) mit dem durch die relative Messung der Wellenlängenverschiebung des Bragg-Gitters bestimmten Konzentrationen der Zuckerlösung (blaue Kurve); die beiden gezeigten Kurven stimmen sehr gut überein.

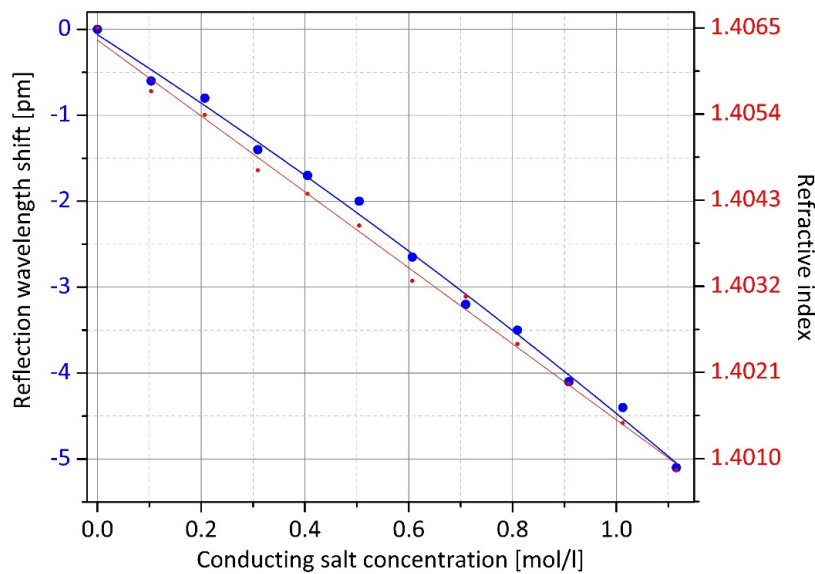
Die Rückreflexionssignale der Bragg-Gitter werden jeweils mit einer Gaußkurve angenähert und für jede Berechnung der zentralen Wellenlängen werden 200 Werte gemittelt. Da es sich bei der optischen Bragg-Gitteranalyse um eine relative Messmethode handelt, muss stets der Wert des Anfangsbrechungsindex bekannt sein. Über den in Abbildung 4.131 dargestellten Messbereich wird insgesamt eine positive Wellenlängenverschiebung von zirka 7 pm bei einer Brechungsindexvariation von etwas weniger als 0,01 detektiert. Die aufgezeichneten Werte folgen dem realistischen Verlauf der Brechungsindexerhöhung vergleichsweise gut, obschon ein gewisser exponentieller Trend ausgeprägt ist; demgegenüber tritt aber keine Messwertdiskontinuität auf. Um Temperaturänderungen auszugleichen, wird die Wellenlängenverschiebung des Kern-Bragg-Gitters von der Gesamtwellenlängenverschiebung des Rand-Bragg-Gitters unter Berücksichtigung der leicht verschobenen Wellenlänge der beiden Sensoren abgezogen. Es wird damit gezeigt, dass die Brechungsindexänderungen durch den Einsatz von Rand-Bragg-Gittern zuverlässig bestimmt werden können. Die Empfindlichkeit des Sensors in der aktuellen Entwicklungsphase entspricht jedoch nicht den Anforderungen einer praktischen Anwendung, da sich etwaige Quereinflüsse dominant auf das Signal auswirken könnten. Das zu messende Medium erreicht die Gitterstruktur nur tangential, sodass der Einfluss auf die Bragg-Resonanz nur vergleichsweise gering ist.

Das gleiche Experiment wird mit einer für Lithiumionenbatteriezellen typischen Lösungsmittelkombination aus Ethylencarbonat (EC) und Kohlensäurediethylester (DEC) mit gleichen Volumenanteilen wiederholt. Die Messlösung hat dabei eine konstante Temperatur von 30,0 °C. Durch die Zugabe von Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) in zwölf Stufen wird die molare Konzentration des Elektrolytsalzes auf fast 1 mol/l erhöht, was einem realistischen Wert für Batterien dieses Typs entspricht [4.28]. Für jeden Schritt wird wiederum der Brechungsindex mit dem Refraktometer bestimmt und aus allen Messwerten eine quadratische Gleichung für den Verlauf approximiert, was in Abbildung 4.132 dargestellt ist.



**Abbildung 4.132:** Änderung des Brechungsindex eines Standardelektrolyten einer Lithiumionenbatteriezelle mit zunehmenden Leitsalzkonzentrationen; die Kurvenwerte werden mittels Refraktometer gemessen und durch eine quadratische Gleichung angenähert.

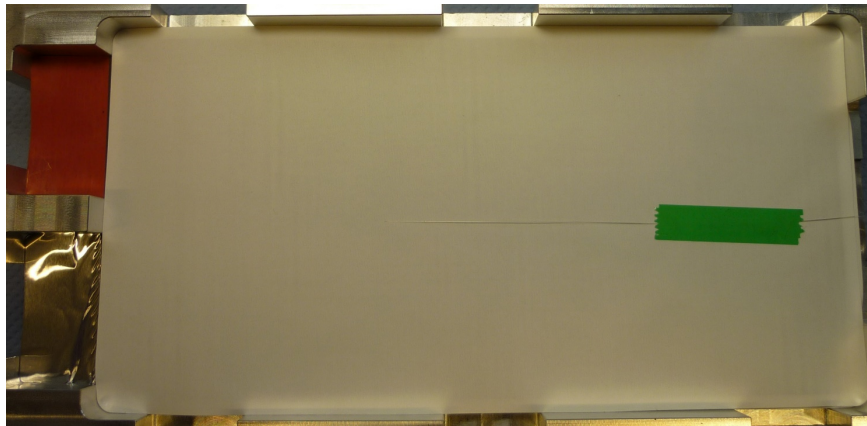
Die dazugehörige optische Messung wird mithilfe der Abbildung 4.133 veranschaulicht. Fasersensorisch wird eine negative Wellenlängenverschiebung von zirka 5 pm in einem Messbereich bis 1,1 mol/l detektiert.



**Abbildung 4.133:** Vergleich der Ergebnisse aus Abbildung 4.132 (rote Kurve) mit denen der optischen Messwerte durch Auswertung des Rand-Bragg-Gitters (blaue Kurve); durch beide Messverfahren werden weitestgehend identische Konzentrationswerte bestimmt.

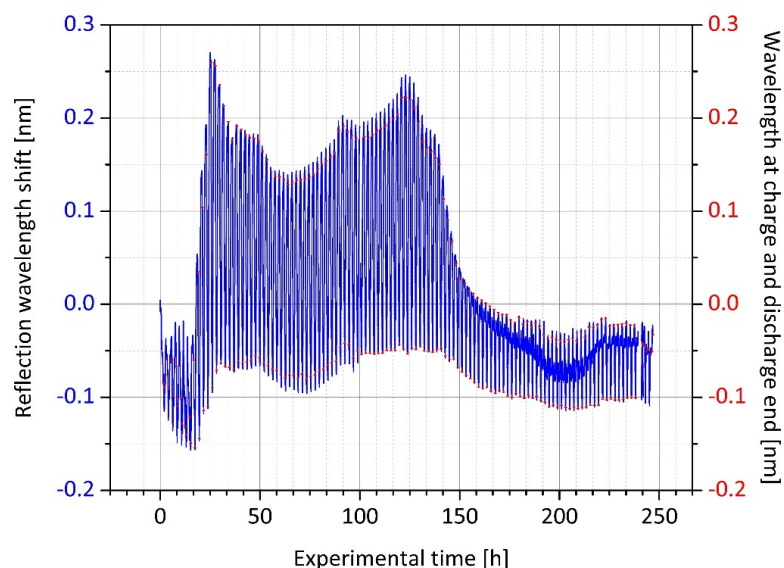
Die Refraktometerwerte und die faseroptischen Sensormessungen sind im Wesentlichen für den untersuchten Konzentrationsbereich deckungsgleich, wobei der Verlauf der optischen Werte einen Trend mit leichtem exponentiellen Einschlag aufweist. Das Resultat zeigt, dass der entwickelte optische Sensor mit Temperaturkompensation und externer Messstelle das Potenzial aufweist, Brechungsindexänderungen im Batterieelektrolyten zu messen. Allerdings ist auch für dieses Experiment zu beachten, dass die daraus resultierende Wellenlängenverschiebung für die Praxisanwendung nicht ausreichend ist, da die Auswirkungen auf den Bragg-Zustand aufgrund der tangentialen Kontaktierung der umgebenden Substanz nur gering sind. Vorrangiges Ziel der zukünftigen Entwicklungsarbeit ist es daher, die Empfindlichkeit zu erhöhen und störende Einflüsse unter Beibehaltung der mechanischen Stabilität zu reduzieren. Aktuelle Untersuchungen zeigen, dass die Ätzrate von Quarzglas in Flusssäure durch Femtosekundenlasereinwirkung signifikant ansteigt [4.29]. Durch einen höheren Pulsenergieeintrag, knapp unterhalb der Zerstörschwelle, bilden sich demnach an den Fokuspunkten des Lasers Kegelkavitäten, sodass das umgebende Medium direkt in die Sensorposition eindringen kann und eine sofortige Interaktion mit dem Messlicht realisiert werden kann. Im Mittelpunkt dieser Versuchsreihe steht jedoch die weiterführende Untersuchung des entwickelten, neuartigen optischen Sensors auf Basis eines Rand-Bragg-Gitters, welcher im nächsten Schritt zwischen zwei Separatorschichten einer Lithiumionenbatteriezelle integriert wird. In der anschließenden Zyklisierung werden die Eigenschaften des Sensorsignals untersucht.

Für die Herstellung der Zelle werden die gleichen Elektroden und Elektrolytzusammensetzung wie für die in den Abschnitten 4.42 und 4.43 beschriebenen Experimente verwendet; wiederum werden vier Anoden- und vier Kathodenelemente zu einem Stapel zusammengebaut. Um die Veränderungen des Elektrolyten zu messen, ist die Zelle mit einer doppelten Schicht von Separatoren ausgestattet, in welche die Glasfaser dazwischenliegend eingesetzt wird. Wie in Abbildung 4.134 dargestellt ist der Rand-Bragg-Sensor in der Zelle mittig positioniert und kann direkt in Kontakt mit dem Elektrolyten treten. Wie in den vorherigen Versuchen wird die Zelle mit 25 ml Elektrolytlösung (EC:DEC) gefüllt und anschließend unter Vakuumbedingungen und Bewerkstelligung der Abdichtung der Glasfasereintrittsstelle verschweißt. Im nächsten Schritt werden die elektrischen Untersuchungen durch Auswertung des optischen Sensorsignals durchgeführt.



**Abbildung 4.134:** Separator-Doppelschicht der für das Experiment verwendeten Lithiumionenbatteriezele; die Glasfaser wird mittig zwischen den beiden Schichten eingebracht. Das Rand-Bragg-Gitter befindet sich im Endbereich der Faser.

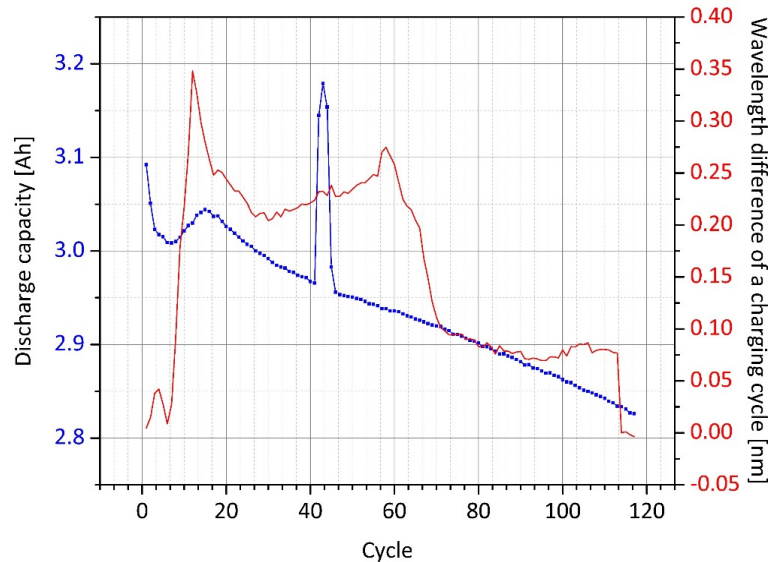
Für die Formierung wird die Zelle zwischen 3,0 V und 4,2 V mit einer Stromrate von 0,2C zyklisiert. Nach dem Bilden der Feststoffelektrolytgrenzschicht wird die Zelle mit 1C zwischen 3,0 V und 4,2 V für 115 Zyklen in einer Temperatorkammer bei 23,0 °C kontinuierlich umgeladen. In Abbildung 4.135 ist das Ergebnis der Untersuchung dargestellt.



**Abbildung 4.135:** Optisches Signal des Rand-Bragg-Gitters zwischen den Separatorschichten während der Zellzyklisierung; die Wellenlänge sowohl am Ende der Ladung als auch der Entladung wird vom Auswertungsprogramm gespeichert.

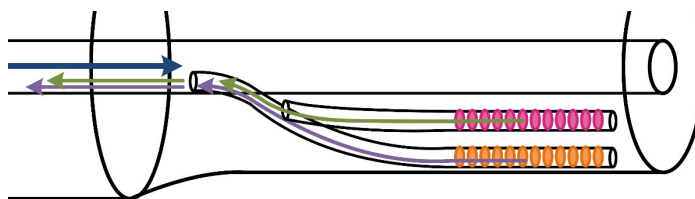
Während der ersten sechs Zyklen nach der Formierung ist das Rand-Bragg-Sensorsignal sehr inkonsistent, stabilisiert sich aber für den Rest der Zyklisierung. Die Entladekapazitäten der Zelle mit zusammen mit dem Dehnungshub in Abbildung 4.136 aufgetragen. Aus den elektrischen Werten ersichtlich, dass die Kapazität nach einem anfänglichen Verlust für einige Zyklen ansteigt. In dieser Phase weist das stabilisierte optische Sensorsignal Hübe von bis zu 350 pm auf. Beide Effekte werden höchstwahrscheinlich durch einen verbesserten Kontakt der einzelnen Zellschichten verursacht und deuten darauf hin, dass die optisch ermittelte Wellenlängenverschiebung überwiegend auf unterschiedliche Dehnungseinflüsse und nicht auf Veränderungen des Brechungsindex des umgebenden Elektrolyten zurückzuführen ist. Obwohl das optische Sensorsignal über 100 Zyklen mit abnehmender Zellkapazität tendenziell ebenfalls sinkt, unterscheidet sich dieses Verhalten von dem des anodenintegrierten Sensors. Es ist zu beachten, dass das Rand-Bragg-Gitter zwischen zwei Separatorschichten und nicht in das

Anodenaktivmaterial integriert ist. Daher ist ein geringerer Einfluss des Elektrodenmaterials für Dehnungen in Längsrichtung zu erwarten. Während der Zyklen 41 bis 44 steigt die Entladekapazität lediglich aufgrund eines Ausfalls der Temperaturregelung, in dessen Folge die Temperatur der Zelle gleich der der Raumtemperatur von 28,0 °C war.



**Abbildung 4.136:** Gegenüberstellung der Wellenlängendifferenz am Ende der Ladung und Entladung mit Kapazitätsverlust in der betreffenden Zyklenzahl; kurz nach Zyklus 40 fiel die Temperaturregelung der Ladekammer aus, was zu einer erhöhten Entladekapazität für vier Zyklen führte.

Durch die Messungen wird festgestellt, dass verschiedene Änderungen der Zellhöhe entlang der Faserlänge zu einer leichten Biegung des Sensors führen können, was entweder zu einer Kompression oder Dehnung an der Position des Rand-Bragg-Gitters führt. Dieses Verhalten wird durch das Kern-Bragg-Gitter nicht vollständig kompensiert, da es wegen seiner radial zentralen Lage nicht biegeempfindlich ist. Unter dem Hintergrund dieser Erkenntnis wird ein optimierter Sensor entwickelt, der einen zusätzlichen Wellenleiter mit Bragg-Sensor in radialer Richtung zwischen dem Rand-Bragg-Gitter und der Kern-Bragg-Gitter aufweist. Ein Schema des neuartigen Konzeptentwurfs ist in Abbildung 4.137 dargestellt.

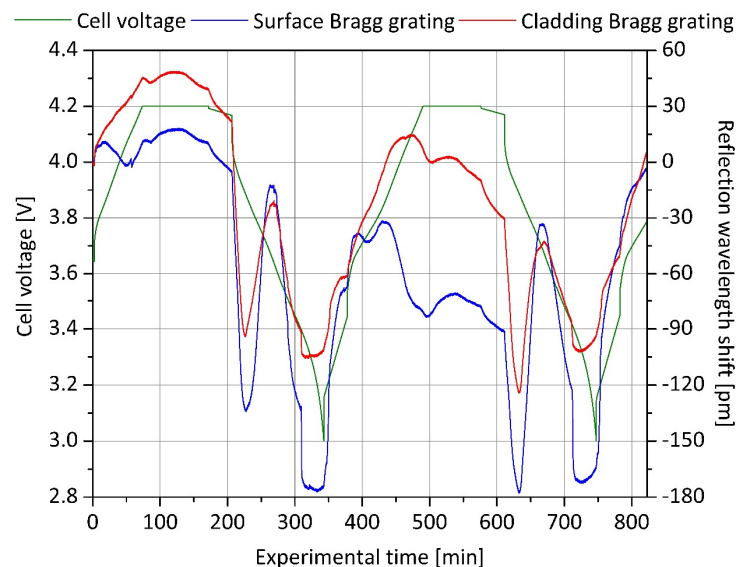


**Abbildung 4.137:** Glasfaserausschnitt mit einem integrierten Rand-Bragg-Gitter (orange) und einem Mantel-Bragg-Gitter (magenta) an gleicher axialer Position; dieser Sensortyp stellt eine Weiterentwicklung zu dem in Abbildung 4.128 gezeigten dar, da nicht nur eine Temperaturkompensation, sondern auch eine Dehnungs- und Biegekomensation durch das in der mittleren radialen Position im Glasmantel befindliche Mantel-Bragg-Gitter realisiert werden kann.

Neben dem außenliegenden Rand-Bragg-Gitter besteht der Sensor aus einem zusätzlichen innenliegenden Mantel-Bragg-Gitter, das sich in halbem Abstand zwischen Faserkern und Glasoberfläche befindet. Mit dieser Positionskonfiguration der Bragg-Gitter ist es zusätzlich möglich, Einflüsse durch Dehnung in Längsrichtung zu kompensieren, da beide Gitter das gleiche Messverhalten aufweisen. Darüber hinaus können die durch Temperatureinflüsse bedingten Wellenlängenänderungen kompen-

siert werden, da die Sensorelemente in der Nähe zueinander angeordnet sind. Es ist jedoch zu beachten, dass sich beim außenliegenden Sensor die temperaturinduzierte Dehnung mit der temperaturabhängigen Änderung des Brechungsindex des umgebenden Mediums überlagert.

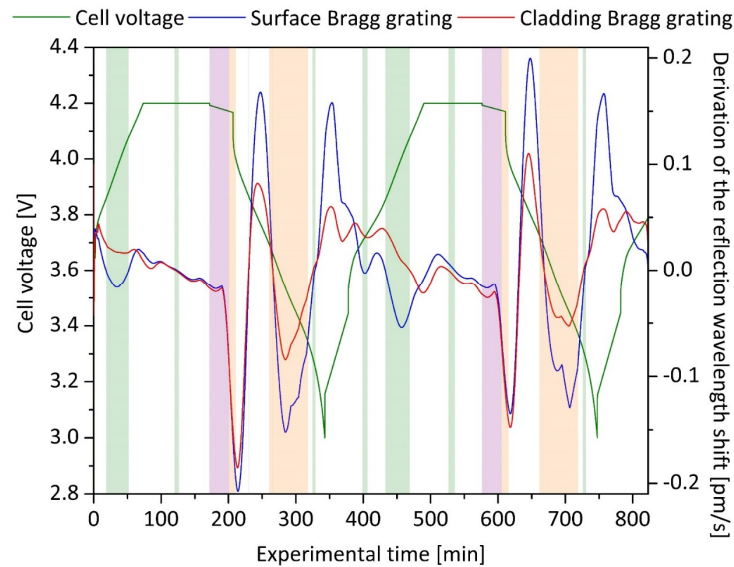
Bei einer Temperaturerhöhung von 1,0 K ändert sich die dimensionslose Brechungsindexeinheit eines typischen Elektrolytlösungsmittels (EC:DEC) um zirka  $-0,4 \times 10^{-3}$  und beeinflusst damit die Wellenlängenverschiebung im Bereich von  $-0,4 \text{ pm} \cdot \text{K}^{-1}$ . Im Vergleich zu Abbildung 4.133 ergibt sich daraus eine um 5% geringere Temperaturempfindlichkeit des Rand-Bragg-Gitters gegenüber dem Mantel-Bragg-Gitter. Wellenlängenänderungen durch Biegung des Sensors können mit Kenntnis der Abstände des Sensorelements zur neutralen Achse, die von der Biegung unbeeinflusst ist, leicht kompensiert werden. Für das vorgestellte Sensordesign hat das außenliegende Bragg-Gitter die doppelte Biegeempfindlichkeit gegenüber dem innenliegenden Bragg-Gitter. Mit diesem Verständnis ist die verbleibende Variable der Messung der Einfluss des effektiven Brechungsindex, der die reflektierte Bragg-Wellenlänge proportional ändert. Für eine detaillierte Analyse der experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 4.138 zwei Umladezyklen exemplarisch dargestellt.



**Abbildung 4.138:** Elektrisch und optisch bestimmtes Zustandsprofil einer mit einem selbstkompensierenden Rand-Bragg-Gitter und einem Mantel-Bragg-Gitter ausgestatteten Lithiumionenbatterie-zelle; gezeigt sind die gemessenen Reflexionswellenlängenverschiebungen des Rand-Bragg-Gitters (blaue Kurve) und des Mantel-Bragg-Gitters (rote Kurve) während zwei vollständiger Lade- und Entladevorgänge mit einer Stromrate von 0,5C in einem Zellenspannungsbereich von 3,0 V bis 4,2 V.

Der Sensor wird im Experiment erneut zwischen zwei Separatorschichten einer Lithiumionenbatterie-zelle mit einer Kapazität 5 Ah eingesetzt und es erfolgt eine Standardzyklisierung mit einer Stromrate von 0,5C; der Ausgangsladezustand beträgt 30%. Es ist zu erkennen, dass sich die beiden Signale der Sensorelemente im überwiegenden Teil der betrachteten Zeitspanne qualitativ gleichwertig verhalten, es jedoch in bestimmten Bereichen wiederholt zu unterschiedlichen Entwicklungen kommt. Um zu diesen spezifischen Eigenschaften eine fundierte Aussage treffen zu können, sind die zeitlich abgeleiteten Verläufe der optischen Signale in Abbildung 4.139 dargestellt und dabei die interessanten Abschnitte farblich hervorgehoben.





**Abbildung 4.139:** Gegenüberstellung der Signaländerungsraten der optischen Messwerte des Rand- und Mantel-Bragg-Gitters; drei signifikante Bereiche mit besonderen Merkmalen werden identifiziert und als biegedominant (orange), temperaturdominant (violett) und brechungsindexdominant (grün) klassifiziert.

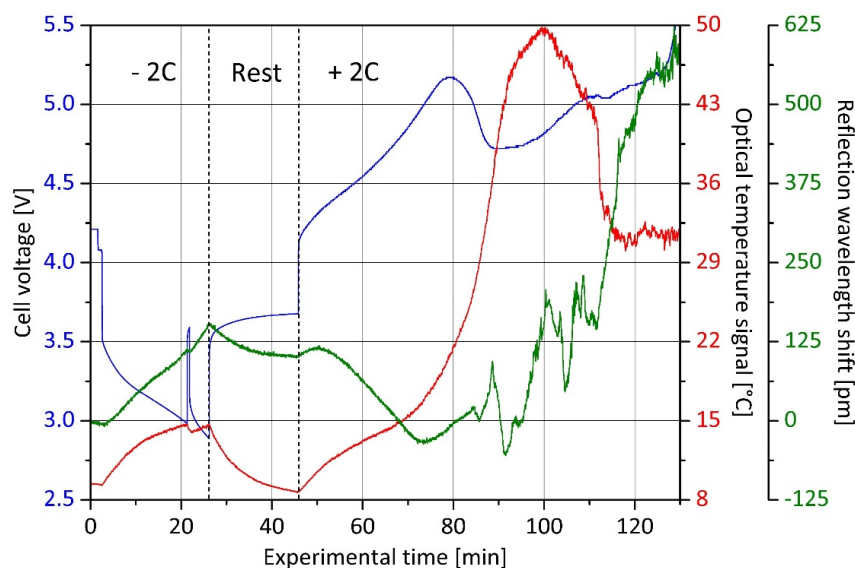
Die violett markierten Teile kennzeichnen die Ruhezeiten nach einer vollständigen Ladung der Zelle. Während dieser Zeit relaxiert die Zelle und die Sensorsignale werden überwiegend durch ein Absinken der Zelltemperatur beeinflusst. Wie bereits erwähnt wird erwartet, dass die reflektierte Wellenlänge des Rand-Bragg-Gitters sich nur um 95% vom Wert des Mantel-Bragg-Gitters verringert. Für die erste Ruhezeit wird dieser Wert auf zirka 92% und für die zweite Ruhezeit auf 80% bestimmt. Dies entspricht dem vorhergesehenen Verhalten und zeigt, dass das Rand-Bragg-Sensorelement durch den Brechungsindex des umgebenden Elektrolyten beeinflusst wird.

Von besonderem Interesse sind die orange markierten Abschnitte, da in diesen Phasen bei beiden Bragg-Gittern eine starke Reduzierung der Reflexionswellenlänge stattfindet. Innerhalb der ersten Periode, nach Beginn der Entladung, fallen beide Wellenlängen fast gleichmäßig um etwa 120 pm für den ersten gezeigten Zyklus (Experimentminute 210) und 90 pm für den zweiten (Experimentminute 615). Aufgrund des gleichsamen Verhaltens wird diese Reduktion in erster Linie durch ein Schrumpfen der Anode beeinflusst, was in gleicher Weise mit dem in den Abschnitten 4.42 und 4.43 beschriebenen Anodendehnungssensor beobachtet wird. Während der weiteren Entladung nimmt die reflektierte Sensorwellenlänge zwischenzeitlich zu, was in Abbildung 4.138 (Experimentminute 230 sowie 640) erkennbar ist. Mit einem Faktor von etwa 1,6 für den ersten und 1,7 für den zweiten Entladezyklus steigt das Signal des Rand-Bragg-Sensorelements stärker an als das des Mantel-Bragg-Sensorelements. Anschließend kann eine Reduzierung der Wellenlängen beobachtet werden; die Signalabnahme des Rand-Bragg-Gitters im ersten Entladezyklus ist erneut 1,6 Mal höher und im zweiten Entladezyklus etwa 2,0 Mal höher als die des Mantel-Bragg-Gitters. Damit ist dargelegt, dass die Gittersignale durch eine Überlagerung von Längskompression und zusätzlicher Biegung in beide Richtungen beeinflusst werden. Das plötzliche Absinken der Wellenlängen am Ende eines jeden Entladezyklus (Experimentminuten 310 und 715) kann jedoch nicht plausibel erklärt werden. Wegen der vorherrschenden Sensorredundanz ist in diesem Bereich eine fehlerhafte Datenerfassung unwahrscheinlich.

Die grün markierten Experimentphasen stellen charakteristische Abschnitte des Ladevorgangs dar und identifizieren die Abschnitte, in denen das Rand-Bragg-Sensorelement und das Mantel-Bragg-Sensorelement Wellenlängenänderungen in entgegengesetzte Richtungen aufweisen. Da mit keinem der zuvor genannten Effekte die verschiedenartigen Verläufe erklärt werden können, liefert dies einen Anhaltspunkt dafür, dass das Signal überwiegend durch den effektiven Brechungsindex des umgebenden

Elektrolyten beeinflusst wird. Da die Signalabschwächung des Rand-Bragg-Gitters jedoch zu intensiv ist, um alleinig aus Veränderungen des Leitsalzes des Elektrolyten resultieren zu können, müssen die Ergebnisse weiter untersucht werden und sind noch nicht vollständig verstanden. Dennoch zeigen die Resultate das Potenzial der internen Zellsensorik mittels fortschrittlicher optischer Sensoren. Neben der zuvor erwähnten notwendigen Erhöhung der Empfindlichkeit für Brechungsindexänderungen ist ein zusätzliches Kern-Bragg-Gitter zur Signaltrennung von Temperatur und Dehnung beziehungsweise Biegung sinnvoll. Eine gleichzeitige Auslesung mit integrativer Analyse von Kern-Bragg-Gitter, Mantel-Bragg-Gitter und Rand-Bragg-Gitter sollte daher das Ziel zukünftiger Entwicklungsschritte sein. Um nicht nur das Zyklisierverhalten, sondern auch die Messwertverläufe in einem Zerstörungsszenario zu untersuchen, wird nachfolgend ein Überladeexperiment mit einer Lithiumionenbatterie zelle mit integriertem Rand-Bragg-Sensorelement durchgeführt.

Das übergeordnete Ziel dieses Experimentteils ist wiederum die rechtzeitig und zuverlässige Erkennung sicherheitskritischer Zustände. Zu Beginn des Versuchs wird die Zelle bei einer Umgebungstemperatur von 8,0 °C bei 10 A auf ein Spannungsniveau von 3,0 V entladen, was einer Entladerate bei einer Anfangskapazität von 5 Ah von 2C entspricht. Die Entladung wird dann bei Experimentminute 21 unterbrochen und setzt sich für kurze Zeit, bis 2,9 V erreicht sind, fort. Auf diese Weise sollen bei schnellen elektrischen Zustandsänderungen die unterschiedlichen Leistungsmerkmale des externen optischen Temperatursensors und des internen Separatorsensors verglichen werden. Mithilfe von Abbildung 4.140 kann der Verlauf des Experiments nachvollzogen werden.



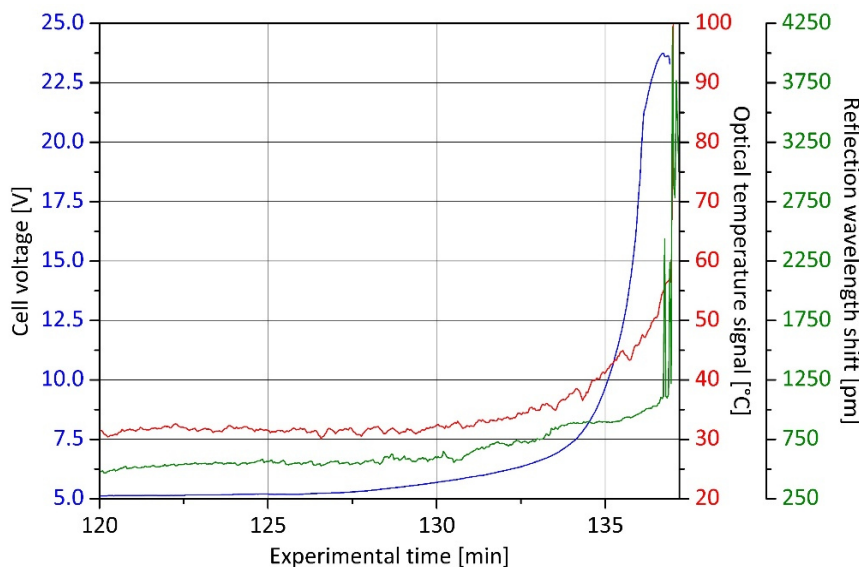
**Abbildung 4.140:** Überladeexperiment einer Lithiumionenbatterie zelle mit einem integrierten Rand-Bragg-Gitter; nach einer Entlade- und Ruhephase wird die Zelle mit 2C geladen und hinsichtlich der Zellenspannung (blaue Kurve), der Außentemperatur (rote Kurve) und des internen optischen Sensorsignals (grüne Kurve) überwacht.

Auffallend ist, dass die Zellenoberflächentemperatur im ersten Entladeschritt von 10,0 °C auf 15,0 °C ansteigt und während der Unterbrechungsphase sofort fällt. Im Gegensatz dazu nimmt die Zentralwellenlänge der Bragg-Reflexion des Rand-Gitters um 125 pm zu, sinkt aber nicht mit Ladungsunterbrechung. Der Wert bleibt auf einem konstanten Niveau und steigt dann am Ende des Entladezyklus weiter auf 150 pm. Diese Messwerte stellen eine Überlagerung von zwei Einflussfaktoren dar. Dies ist zum einen der thermische Aspekt durch Wärmeverlust und zum anderen die tatsächliche Umgebungsbedingung am Standort des Separators. Innerhalb der Zelle bleibt die Temperatur aufgrund der höheren Wärmekapazität über einen kurzen Zeitraum relativ konstant, sodass für den Zeitraum der Entladungsunterbrechung keine Abweichung des Messwertes zu erwarten ist. Das interne optische Signal ist im

vorliegenden Fall nicht temperaturkompensiert, da während des Überladetests die Temperaturinformation aus dem inneren der Zelle direkt von der Reaktionsstelle von Interesse ist. So kann beispielsweise eine Änderung des Brechungsindex aufgrund starker mechanischer und thermischer Schwankungen nicht separat bewertet werden.

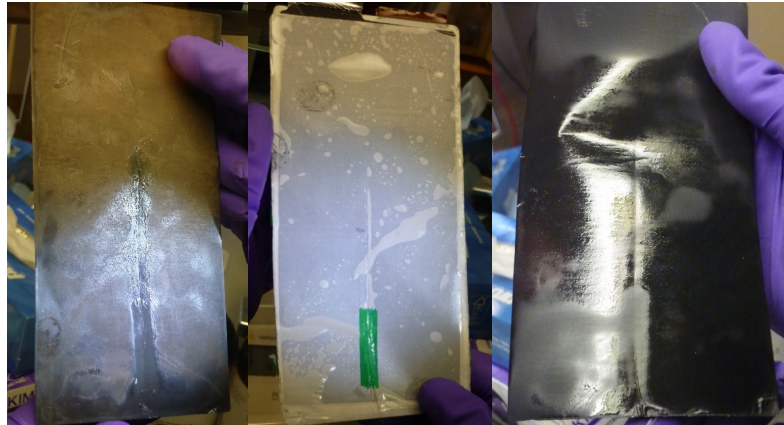
Nach dem Ende der Entladung homogenisiert sich die Zellenspannung während der Ruhephase auf einen Wert von 3,7 V. Gleichzeitig sinkt die Oberflächentemperatur von 15,0 °C auf 9,0 °C und das intern gemessene optische Signal nimmt temperaturbedingt stark um zirka 60 pm ab. Zu Beginn der Überladung mit einem Strom von 10 A springt die Zellenspannung auf 4,2 V und steigt dann weitestgehend linear auf einen Wert von 5,2 V. Zusätzlich folgt die Zellenoberflächentemperatur näherungsweise einem linearen Verlauf und steigt auf 21,0 °C. Entgegen diesem Trend zeigt das Signal des Zustandsüberwachungssensors im Separator während des betrachteten Zeitraums eine negative Verschiebung der Reflexionswellenlänge um 125 pm. Die Anstiege zu Beginn und am Ende dieser Periode sind wiederum temperaturabhängig. Der Verlauf wird jedoch nicht durch den Temperatureinfluss dominiert und darüber hinaus würden Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung nicht in diesem Maße zu einer Signaländerung beitragen. Somit überlagern separatorverformende, mechanische Spannungen die Zustandsinformationen in dem betreffenden Abschnitt und sind damit signalbestimmend. Der markante Messwert tritt zeitlich wesentlich vor einer äußerlich wahrnehmbaren Zellverformung auf und kann daher wichtige Informationen zum Gesundheitszustand der Zelle liefern.

In der Experimentminute 80 bricht der Zellspannungswert auf 4,7 V ein und steigt anschließend über einen Zeitraum von 45 min in einer stetigen Exponentialkurve bis zum thermischen Durchgehen an. Die extern gemessene Temperatur steigt während des Spannungsabfalls von 22,0 °C auf 50,0 °C schnell an, fällt dann auf 32,0 °C zurück und bleibt bis kurz vor der Zerstörung auf diesem Niveau. Im gleichen Zeitraum erfolgt eine erste Ablösung des Separatorsensors, der in dessen Folge kein plausibles Messsignal mehr liefert. Das einzige Charakteristikum ist die Signalzunahme von 450 pm (Experimentminute 110), die genau zum Zeitpunkt des entgegengesetzten Oberflächentemperaturabfalls erfolgt. Im weiteren Fortgang folgen beide Messgrößen einem ähnlichen Verlauf. Die Phase des thermischen Durchgehens ist in Abbildung 4.141 gezeigt.



**Abbildung 4.141:** Zweiter Abschnitt des Überladeexperiments mit einer Lithiumionenbatteriezele mit einem integrierten Rand-Bragg-Gitter; im Verlauf des Versuchs wird das thermische Durchgehen der Zelle eingeleitet.

Mit der detaillierten Analyse dieser Messung wird gezeigt, dass das faseroptische Rand-Bragg-Sensorelement im Inneren des Separators im aktuellen Entwicklungsstand noch nicht unter realen Testbedingungen eingesetzt werden kann, um zuverlässige Zellzustandsinformationen zu liefern. Signalbesonderheiten und -eigenschaften können jedoch im Verlauf der Werte bestimmt werden und müssen in einer nachfolgenden Versuchsreihe verifiziert werden. Insbesondere die spürbare Querempfindlichkeit gegenüber mechanischen zellinternen Verformungen erschwert derzeit eine klare Interpretation der Zellzustände. Analog zu Abschnitt 2.42 wird eine post mortem Analyse mit einer zweiten, durch Zyklisierung vorgealterten, separatorüberwachten Batteriezelle durchgeführt. In Abbildung 4.142 sind die Untersuchungsergebnisse dargestellt.



**Abbildung 4.142:** Post mortem Untersuchung einer Batteriezelle, die mit einem Rand-Bragg-Gitter innerhalb des zweischichtigen Separators versehen ist; in den Fotos dargestellt sind die separatorzugewandte Rückseite des Anodenmaterials mit Abdrücken vom Lichtwellenleiter (links), eine Schicht des Separators mit der darüber liegenden Glasfaser (mittig) und die dem Separator zugewandte Seite des aktiven Kathodenmaterials (rechts).

Die Zelle wird bei einem Ladezustand von 100% geöffnet, um den Einfluss des Glasfasersensors insbesondere auf die Oberfläche der Anode untersuchen zu können. Der Abdruck der Faser ist sowohl auf der Anode als auch auf der Kathode erkennbar. Das Anodenaktivmaterial weist eine klare Goldfärbung auf, die mit einer vollständig lithiierten Elektrode übereinstimmend ist. Nur im direkten Lagebereich der Glasfaser ist die dunkle Einfärbung dominant, was auf einen geringeren Lithiumgehalt hinweist. Trotz dieser Unterschiede lässt sich jedoch kein messbarer negativer Einfluss auf die elektrische Leistung der Zelle feststellen. Wie zuvor dargestellt kann durch eine verbesserte Langzeitstabilität der hergestellten Zellen eine umfassendere Untersuchung durchgeführt werden.

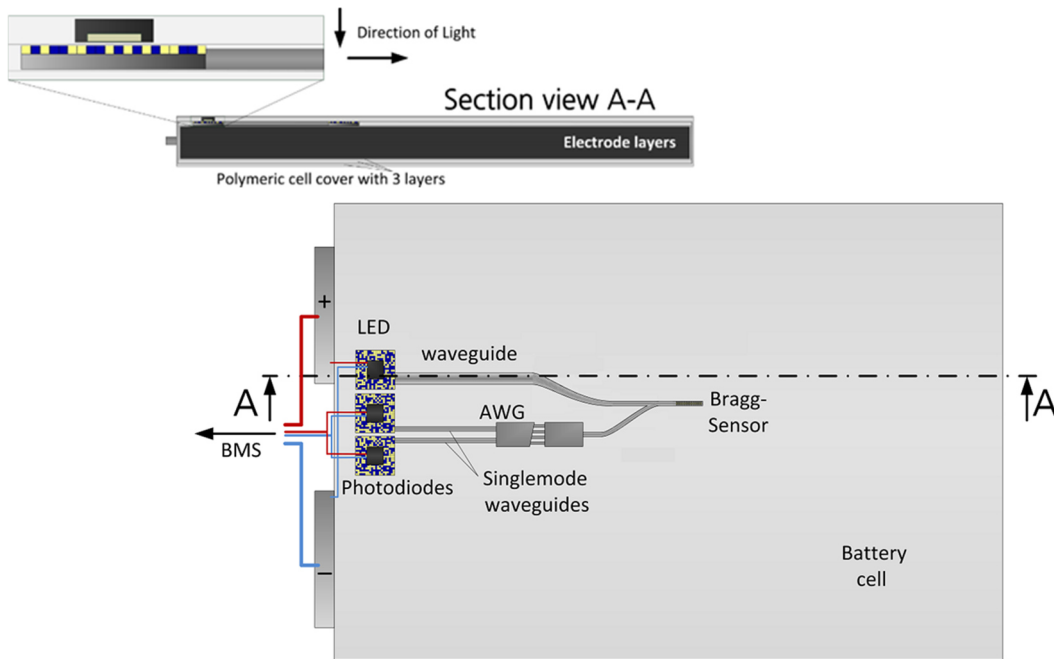
## 5. Polymere Sensorstrukturen

In diesem Kapitel werden wesentliche Entwicklungsschritte für die Realisierung eines polymeroptischen Sensorsystems auf Basis der Bragg-Gittertechnologie vorgestellt. Hierfür bildet die Konzeptionierung einer planaren Messfolie die Basis. Die entworfene Struktur und deren Funktionsweise werden in Abschnitt 5.1 vorgestellt. Die beiden essenziellen Komponenten sind das Polymer-Zeilenwellenleitergitter und das Polymer-Bragg-Gitter, deren erstmalige Herstellung mittels der prozessintegrierbaren Verfahren Direktlaser-Lithographie beziehungsweise Femtosekundenpuls laserapplikation in Abschnitt 5.2 dargelegt werden. Da die Auswertung polymerer Sensorstrukturen mit nicht vernachlässigbaren Herausforderungen im Hinblick auf eine Trennung der Einflussgrößen auf das Messsignal verbunden ist, werden im Abschnitt 5.3 neuartige Analysemethoden auf Basis Neuronaler Netzwerke eingeführt und auf die entwickelten polymeren Sensorelemente angewendet. Dabei erfolgt nach dem Anlernen der künstlichen Intelligenz anhand realer Experimente deren Testung und schlussendliche Verifikation.

### 5.1 Konzeptentwurf einer Messfolie für Batteriesensorik

Trotz der bisher gezeigten Möglichkeiten mithilfe faseroptischer Sensorsysteme die Zustandsparameter einer Batteriezelle zu bestimmen, ist die Einbindung dieser Technologie in einen automatisierten Industrieprozess einer Zellfertigung bislang ungeklärt, jedoch Voraussetzung für eine langfristig erfolgreiche Markteinführung. Aus diesem Grund wird im ersten Schritt ein optisches Messkonzept für ein Sensorsystem entwickelt, welches auf das Hüllenmaterial einer Batteriezelle appliziert werden kann und die erforderlichen Einzelkomponenten für eine Zustandsüberwachung enthält. Die grundlegende Idee dabei ist eine lichtleitende Sensorpolymerfolie, in der zum einen die Bestandteile aus einer Polymersubstanz hergestellt und in einer einzigen Folie zusammengefügt werden und zum anderen die elektrische Versorgung aus der Batterie selbst heraus gewährleistet wird. Die Aufbauhöhe der Konfiguration darf fernerhin keine konstruktiven Änderungen bei der Modulfertigung zur Voraussetzung haben.

In Abbildung 5.1 ist der ausgearbeitete Konzeptentwurf dargestellt. Über eine aufgesetzte planare Leuchtdiode muss das Messlicht zunächst in das System eingekoppelt werden. Als wesentliche Komponente wurde während der Konzepterstellung ein auf einem Metamaterial basierender optischer Koppler [5.1] betrachtet. Mit diesem werden die senkrecht auftreffenden Lichtwellen in einen parallel zur Folienebene verlaufenden Einmodenwellenleiter eingekoppelt. An dessen Ende befindet sich ein integriertes Bragg-Gitter, mit welchem zustandsabhängig ein bestimmter Wellenlängenbereich reflektiert wird. In einem Abschnitt ist parallel zum Messlichtzuleitungswellenleiter ein Rückleitungswellenleiter in die Folie eingefügt. Durch das gezielte Einbringen von Streupunkten in diesen Bereich kann ein evaneszentes Überkoppeln des Rückreflexes in den Rückleitungswellenleiter bewirkt werden. Mithilfe eines Zeilenwellenleitergitters wird die zustandsabhängige Wellenlängeninformation in auf mehrere Ausgangskanäle aufgeteilte Lichtintensitäten umgewandelt. An den Kanalenden befindet sich jeweils wiederum ein nanophotonischer Koppler, welcher derart strukturiert ist, dass das Lichtsignal mit einer aufgesetzten Photodiode analysiert werden kann.



**Abbildung 5.1:** Schema des optischen Konzepts zur Zustandsüberwachung von Batteriezellen; das Gesamtsystem besteht aus Einkoppelementen, Wellenleitern, einem Bragg-Gitter als Dehnungssensor, einem Zeilenwellenleitergitter (AWG) als Spektrometer und Auskoppelementen.

Im gegenwärtigen Entwicklungsstand kann die Herstellung der Einzelkomponenten Polymer-Einmodenlichtwellenleiter, Polymer-Bragg-Gitter und Polymer-Zeilenwellenleitergitter realisiert werden, was im Abschnitt 5.2 gezeigt wird. Außerdem ist in die Umsetzung einer stabilen Lichteinkoppelung hoher Forschungsaufwand investiert worden [5.2]. Die dabei im Fokus stehenden nanophotonischen Koppler weisen eine künstlich geschaffene Materialkombination mit optischen Eigenschaften auf, welche nicht natürlich vorkommt. Dieses sogenannte Metamaterial setzt sich aus zwei Stoffen mit unterschiedlichen Brechungsindizes zusammen. In Analogie zur Informatik steht die Polymerfläche stellvertretend für 1 und Luft für 0.

Durch die Strukturierung des Polymers mit Bereichen, die kleiner als die Wellenlänge von 850 nm sind, können optische Komponenten realisiert werden, die eine gewisse Ein- beziehungsweise Auskoppel-effizienz in Kombination mit einem Wellenleiter zeigen. Die auftreffenden Lichtwellen werden von der Strukturierung nicht aufgenommen, sondern es erfolgt eine Interferenzmittelung über die einzelnen Brechungsindexbereiche [5.3]. Um derartige optische Elemente herstellen zu können, werden zu Beginn Simulationen in der Abteilung Faseroptische Sensorsysteme durchgeführt (OmniSim, PhotonDesign, Großbritannien).

Die mit der Leuchtdiode zu bestrahlende Fläche wird in Quadrate mit einer Kantenlänge von 500 nm unterteilt. Diesen werden zufällig entweder mit dem Brechungsindex für das Polymer (Ormocore, Micro Resist Technology, Deutschland) oder dem von Luft belegt. Als Substratmaterial wird Borosilikatglas gewählt. Die Flächenzuteilung wird daraufhin nach einem festen Algorithmus verändert, wobei währenddessen permanent eine Berechnung der Kopplereffizienz erfolgt. Dieses Verfahren wird fortgeführt, bis ein vermeintliches absolutes Maximum erreicht wird. Das Simulationsergebnis eines Lichteinkopplers ist in Abbildung 5.2 gezeigt.





Abbildung 5.2: Simulationsergebnis eines nanophotonischen Einkopplers zur Umlenkung von vertikal auftreffenden Lichtwellen in einen angeschlossenen Wellenleiter; schwarze Bereiche stehen für eine Belegung mit einem Polymer, weiße für Freiflächen.

Für das Zeilenwellenleitergitter, als weitere optische Komponente, findet in der Abteilung Faseroptische Sensorsystem ebenfalls eine Simulation statt. Der Konzeptentwurf zu den Wellenleiterabmessungen und den Abmaße des Zeilenwellenleitergitters wird, analog zum nanophotonischen Koppler, unter Berücksichtigung der Brechungsindizes der verwendeten Materialien mithilfe einer Software durchgeführt (EPIPPROP, PhotonDesign, Großbritannien). Die Wellenleiterabmessungen werden im Hinblick auf eine einmodige Lichtleitung kleinstmöglich gewählt, wobei auf das Auflösungsvermögen der im nächsten Abschnitt beschriebenen Fertigungsmethoden geachtet werden muss. Für eine bei Batterieanwendungen zu erwartende Wellenlängenverschiebung geeignete Messgenauigkeit beträgt die Gitterordnung 40 und die Länge der freien Propagationszonen 4 mm. Als Zentralwellenlänge wird 850 nm gewählt. Insgesamt werden zwischen den beiden Zonen 50 Zeilenwellenleiter mit Krümmungsradien zwischen 1,5 mm und 2,0 mm positioniert. Zur Vermeidung von Streulichte effekten sind der Eingangs- und die drei Ausgangswellenleiter um 90° zueinander angeordnet. Als Substrat wird eine Cyclo-Olefin-Polymer (Zeonex, Microfluidic-Chipshop, Deutschland) verwendet. Das anorganisch-organische Co-Polymer EpoCore (Micro Resist Technology, Deutschland) dient als Lichtleiter und ist mit einer unteren Mantelschicht der Dicke 3  $\mu\text{m}$  und einer oberen von 20  $\mu\text{m}$  aus dem Co-Polymer EpoClad (Micro Resist Technology, Deutschland) versehen. Der Brechungsindexunterschied zwischen dem Kern- und Mantelmaterial beträgt 0,012 [5.4]. In Abbildung 5.3 ist das Simulationsergebnis gezeigt.

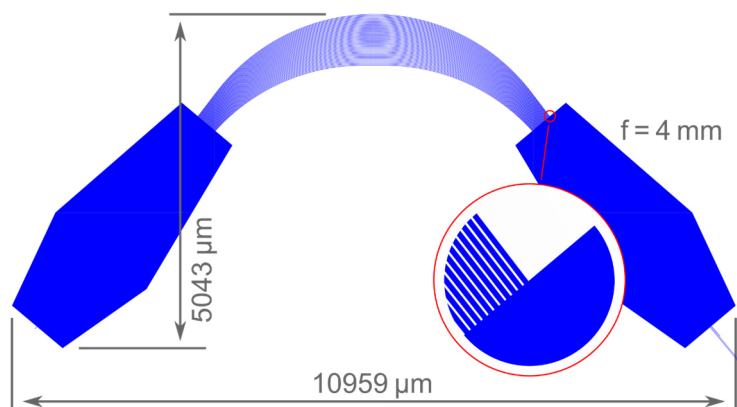
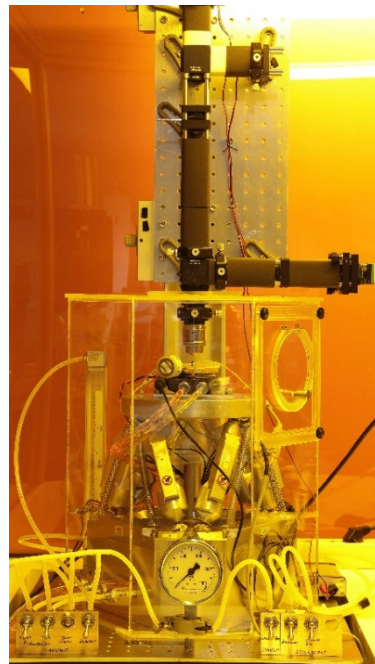


Abbildung 5.3: Simulationsergebnis für ein Polymer-Zeilenwellenleitergitter zur Umwandlung der zustandsabhängigen Wellenlängenverschiebung eines Bragg-Gitterrückreflexes in eine Intensitätsänderung; aus [5.5].

Im nächsten Abschnitt wird die Fertigung der polymeren Komponenten nanophotonischer Koppler, Zeilenwellenleitergitter und Bragg-Gitter erläutert.

## 5.2 Herstellung polymeroptischer Sensorstrukturen

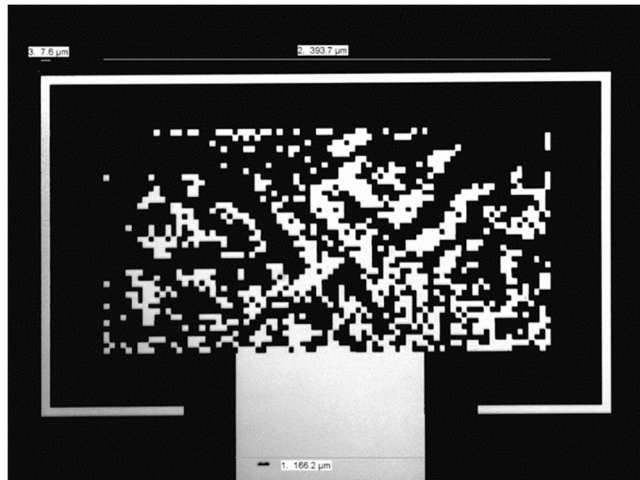
Zur Herstellung der nanophotonischen Koppler wird das Mikroskop-Projektionsphotolithographieverfahren (MPP) verwendet. Dieses Verfahren ermöglicht eine günstige und flexible Herstellung von Strukturen in der Größenordnung von  $<500$  nm. Dazu wird die Lösung eines UV-lichtaushärtbaren Polymers (Photolack) auf ein Substrat, beispielsweise durch Drehbeschichtung, aufgebracht. Unter dem Einfluss der UV-Lichtwellen beginnen sich die Molekülketten zu einem Polymer zu vernetzen und der Photolack wird an der Stelle der Belichtung fest (Negativlack). Das Substrat liegt dabei auf einem winkelverstellbaren Verschiebetisch, über dem der optische Aufbau positioniert ist. Dieser besteht aus einer UV-Leuchtdiode, deren Strahlung bei einer Wellenlänge von 365 nm durch einen Strahlteilerwürfel auf das Substrat gelenkt wird. Durch eine Maske, die sich in diesem Strahlengang befindet, werden die gewünschten Strukturprofile auf den Photolack übertragen. Des Weiteren besteht der optische Aufbau aus einer Gelblicht-Diode, einem Mikroskopobjektiv und einer Kamera. Mithilfe der Gelblichtdiode kann das Substrat genau positioniert werden, wobei die Kamera das vom Substrat zurückreflektierte Licht detektiert und das Bild zur Weiterverarbeitung an einen Kontrollrechner sendet. Durch das Mikroskopobjektiv wird die abzubildende Maske auf die gewünschte Größe verkleinert. Entsprechend der gewünschten Experimentbedingungen besteht die Möglichkeit die Prozesskammer mit einem Inertgas zu fluten und das Substrat mithilfe eines Peltier-Elementes zu temperieren. In Abbildung 5.4 ist der in der Abteilung faseroptischen Sensorsysteme realisierte Aufbau eines Mikroskop-Projektionsphotolithographieverfahrens gezeigt.



**Abbildung 5.4:** Aufbau zur Umsetzung des Mikroskop-Projektionsphotolithographieverfahrens; im oberen Bildbereich sind die Gelblicht- und UV-Lichtdiode über einen Strahlteiler an den Prozessierung angeschlossen. Im mittleren Bereich ist die Kamera ebenfalls mittels Stahlteiler verbunden. Innerhalb der Prozesskammer ist das Objektiv auf den Verschiebetisch mit Substrathalter gerichtet. Die Dunkelfeldmaske zur Abbildung der Struktur befindet sich zwischen den beiden Strahlteilern.

Für die Herstellung der Maske wird ein Objektträger aus Glas mit einer Aluminiumschicht mit einer Dicke von 30 nm durch Kathodenzerstäubung beschichtet. Die zuvor durch optische Simulationen generierte Struktur wird nun mittels Femtosekundenlaser Punkt für Punkt auf die Maske übertragen. An den Stellen der Maske, an denen das Licht auf den Photolack treffen soll, um die Struktur zu erzeugen,

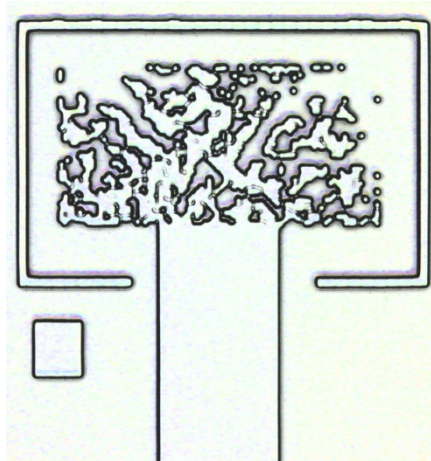
trägt der Laser das Aluminium ab. Durch diesen Prozess ist es möglich in kurzer Zeit unterschiedliche Masken zu fertigen. In Abbildung 5.5 ist eine mittels Femtosekundenlaserbearbeitung hergestellte Maske gezeigt.



**Abbildung 5.5:** Aus einem aluminiumbeschichteten Substrat hergestellte Maske für das Mikroskop-Projektionsphotolithographieverfahren zur Fertigung eines nanophotonischen Kopplers.

Um auf einem Substrat Strukturen realisieren zu können, wird dieses zunächst mit der Polymerlösung drehbeschichtet. Durch eine Vakuumanasugung wird die Probe fixiert und mit der eingestellten Drehzahl nach einem bestimmten Beschleunigungsprofil rotiert. Durch eine pneumatische Pumpe wird eine vorher definierte Menge des UV-aushärtenden Polymers auf das sich drehende Substrat gegeben. Durch die Drehzahl kann die Schichtdicke eingestellt werden. Das beschichtete Substrat wird bei einer Temperatur von 80 °C für zwei Minuten ausgeheizt. Dadurch wird das restliche Lösungsmittel aus der Schicht verdampft. Nach dem Ausheizen wird die Probe auf der Fahrbühne mittels Vakuumanasugung fixiert und die Prozesskammer mit Stickstoff gefüllt. Unter Verwendung der Gelblicht-Diode wird der Fokuspunkt, der dem Punkt mit der größten Bildschärfe entspricht, an drei unterschiedlichen Positionen gesucht und abgespeichert. Durch diesen Schritt können Winkelfehler ausgeglichen werden und die abzubildende Maske ist über die ganze Fläche des Substrats scharfgestellt. Da die automatische Fokussierung mit der Gelblicht-Diode bei einer Wellenlänge von 530 nm, die Belichtung jedoch mit der Leuchtdiode bei einer Ultraviolettwellenlänge von 365 nm durchgeführt werden, liegen die Fokuspunkte nicht in der exakt gleichen Ebene. Aus diesem Grund erfolgt zunächst eine Fokuspunktkorrektur.

Nach der automatischen Fokussuche und Fokuskorrektur wird das Polymer mit dem UV-Licht ausgehärtet. Die Belichtungszeit hängt dabei von der Schichtdicke, der Strahlungsintensität und der bestrahlten Fläche ab. Nach der Belichtung der Probe wird diese bei einer Temperatur von 120 °C für 10 min ausgeheizt. Dadurch werden die vernetzten Molekülketten stabilisiert und gefestigt. Im letzten Prozessschritt wird das Substrat für 30 s im Entwicklerbad ausgewaschen und anschließend mit Isopropanol gereinigt. Dadurch werden die unvernetzten Polymerreste der Probe entfernt und nur die belichtete Struktur verbleibt auf dem Substrat. In Abbildung 5.6 ist ein Laserrastermikroskopbild einer mit dem beschriebenen Prozess hergestellten Struktur gezeigt.



**Abbildung 5.6:** Mittels Mikroskop-Projektionsphotolithographieverfahren hergestellte Einkoppelstruktur in einem lichtleitenden Polymer; eine genaue Charakterisierung der erzeugten nanophotonischen Koppler erfolgt in [5.2].

Das Polymer-Zeilenwellenleitergitter ist neben dem Bragg-Gitter die zentrale Sensorkomponente bei der Realisierung der polymeren Messfolie. Das Hauptziel ist demzufolge die Umsetzung einer reproduzierbaren und langzeitstabilen Zustandsüberwachung mit einem vollständig aus einem Polymer bestehenden Zeilenwellengitter, das die für Batterieanwendungen erforderliche Messgenauigkeit erreicht.

Da zunächst nur eine optische Messstelle ausgewertet werden soll, wird im ersten Entwicklungsschritt das in der Simulation entwickelte Design mit einem Eingangs- und drei Ausgangskanälen verwendet. Letztere haben ihr Intensitätsmaximum bei den Wellenlängen 850,6 nm, 851,6 nm und 852,6 nm. Für diesen Wellenlängenbereich wird als optimale Schichthöhe 3,2  $\mu\text{m}$  ermittelt, wobei die Wellenleiter eine Breite von 5,2  $\mu\text{m}$  aufweisen. Aufgrund des Herstellungsprozesses muss zwischen den einzelnen Zeilenwellenleitern ein Mindestabstand von 1,0  $\mu\text{m}$  eingehalten werden. Dies entspricht der Auflösungsgrenze der für die Prozessierung verwendeten Direktlaser-Lithographiemaschine ( $\mu\text{PG 101}$ , Heidelberg Instruments, Deutschland), welche in Abbildung 5.7 gezeigt ist.



**Abbildung 5.7:** Fotografie einer Direktlaser-Lithographiemaschine ( $\mu\text{PG 101}$ , Heidelberg Instruments, Deutschland) zur Strukturierung von Wellenleitern und Zeilenwellenleitergittern auf einer Flüssigpolymeroberfläche bei einer Prozesswellenlänge von 375 nm.

Als Substratmaterial wird Cyclo-Olefin-Polymer (Zeonex, Microfluidic-Chipshop, Deutschland) mit einer Dicke von 188  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Oberfläche wird für 1 min mit Sauerstoffplasma behandelt (Plasma Prep, Gala Instruments, Deutschland), um eine verbesserte Haftung mit dem lichtleitenden



Polymer zu bewirken. Verwendet werden dabei die anorganisch-organischen Co-Polymere EpoCore und EpoClad (Micro Resist Technology, Deutschland). Zunächst wird EpoClad als untere Mantelschicht mit einem Brechungsindex von 1,5708 [5.6] in einer Höhe von 2  $\mu\text{m}$  drehbeschichtet. Diese Schicht wird daraufhin für 5 min bei 120 °C vorgeheizt, anschließend durch 365 nm UV-Flutbelichtung ausgehärtet und schließlich für 60 min bei 120 °C hartgehärtet. Nach einer weiteren Oberflächenplasmabehandlung für 1 min wird EpoCore als lichtleitendes strukturiertes Material mit einem Brechungsindex von 1,5836 [5.6] bis zu einer Höhe von 3,2  $\mu\text{m}$  drehbeschichtet. Entsprechend der Simulationsvorlage wird die Sensorelementstruktur durch Laser-Direktstrukturierung mit der Lithographiemaschine bei einer Wellenlänge von 375 nm und einer Leistung von 6 mW erzeugt. In Abbildung 5.8 ist eine mikroskopische Gesamtansicht der hergestellten Struktur mit eingeschobener Höhenprofilmessungen dargestellt.

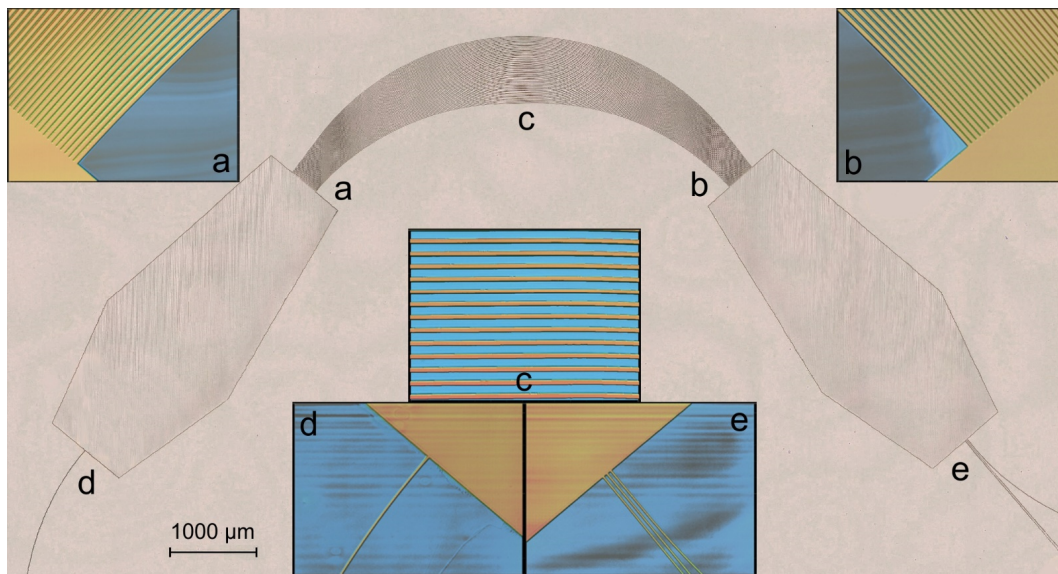


Abbildung 5.8: Laserrastermikroskopische Aufnahme des mit den beschriebenen Parametern hergestellten Zeilenwellenleitergitters; eigene Darstellung aus [5.6]. Zwischen dem Ende der ersten freien Propagationszone (a) und dem Beginn der zweiten freien Propagationszone (b) sind die 50 Zeilenwellenleiter angeordnet (c). Am Eingang der ersten freien Propagationszone befindet sich der Eingangswellenleiter (d) und am Ausgang der zweiten freien Propagationszone sind die drei Ausgangswellenleiter (e) angeordnet. Die Höhe der gesamten Struktur ist homogen 3,2  $\mu\text{m}$ .

Anschließend erfolgt eine Nachausheizphase für 5 min bei 90 °C, bevor die nicht ausgehärteten Bereiche mit dem Entwickler (mrDev600, Micro Resist Technology, Deutschland) entfernt werden. Die verbleibende, gehärtete Zeilenwellenleitergitterstruktur wird daraufhin 60 min bei 120 °C nachausgehärtet.

Im letzten Schritt wird EpoClad als obere Bemantelung mit einer Höhe von 20  $\mu\text{m}$  durch Drehbeschichtung aufgebracht, anschließend vorgeheizt, UV-flutbelichtet und schließlich nachausgehärtet. Die Charakterisierung des erzeugten Zeilenwellenleitergitters in einer realen Batterieanwendung findet derzeit in einer umfassenden Experimentreihe statt. Dabei wird aus jenem ein kompletter Interrogator mit Temperiereinheit und Datenverarbeitung aufgebaut, welcher schematisch in Abbildung 5.9 aufgeführt ist.

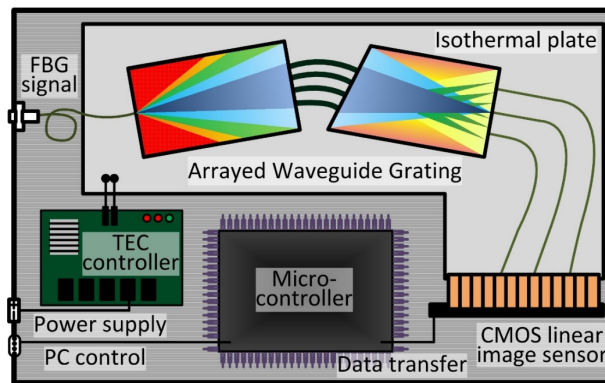


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung eines Zeilenwellenleitergitter-Interrogators; eigene Darstellung aus [5.6]. Das polymere Zeilenwellenleitergitter ist am Eingang mit einer Einmodenglasfaser verbunden und auf einer temperaturgeregelten Platte fixiert. Die Endflächen der Ausgangswellenleiter sind direkt an den vertikalen Bildfeldsensor (CMOS) angeschlossen. Der Halbleiterdetektor wird mittels Mikrocontroller ausgelesen.

Der entwickelte experimentelle Aufbau zur betreffenden Untersuchung ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Simultan zur Interrogatorbewertung erfolgt eine Transmissionsanalyse des Sensor-Bragg-Gitters mittels Spektrometer. Die Resultate der Batteriezyklisierung werden in Kürze zur Veröffentlichung bereitstehen.

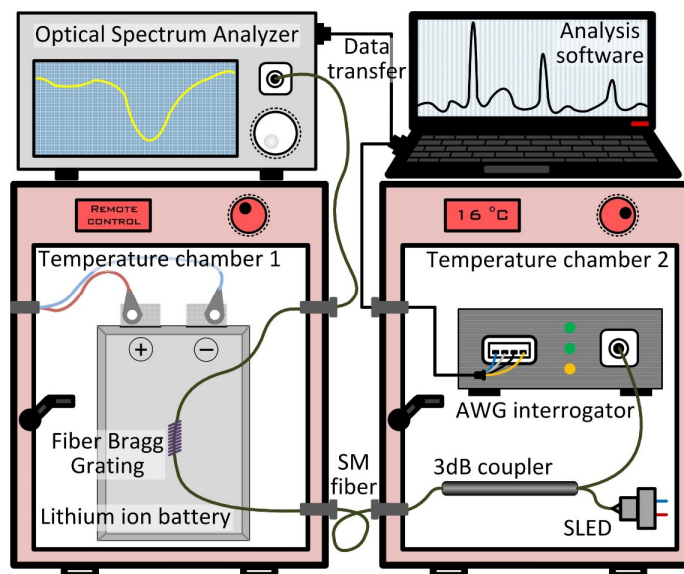


Abbildung 5.10: Experimenteller Aufbau zur Charakterisierung des polymeren Zeilenwellenleitergitters; eigene Darstellung aus [5.6]. Der Interrogator befindet sich zusammen mit der der Superlumineszenzdiode (SLED) und dem Faserkoppler in einer Temperaturkammer mit einer konstanten Temperatur von 16 °C und einer konstanten relativen Luftfeuchtigkeit von 43 %. Die untersuchte Lithiumionenbatterie wird in eine Temperaturkammer mit einer variabel einstellbaren Temperatur eingeführt. Die Zelle ist elektrisch mit einer Batteriezyklisierungseinheit verbunden und optisch an das Zeilenwellenleitergitter sowie an den optischen Spektralanalysator (OSA) angeschlossen. Das Zeilenwellenleitergitter (AWG) wertet die Wellenlänge des Faser-Bragg-Gitters durch das reflektierte Spektrum aus und das Spektrometer durch das transmittierte Spektrum.

Das Kernelement der polymeren Sensorfolie ist das Polymer-Bragg-Gitter, für dessen Herstellung mehrere Verfahren wie Heißprägen oder UV-Photolithographie in Frage kommen. Nach dem Kenntnisstand der Abteilung Faseroptische Sensorsysteme wird hier, wie nachfolgend beschrieben, erstmalig ein Bragg-Gitter in einen mittels Direktlaser-Lithographieverfahren gefertigten Polymerwellenleiter durch Femtosekundenlaserbearbeitung eingeschrieben.



Da zum Prozessieren des Bragg-Gitters eine automatisierte Kontraststrukturerkennung eingesetzt wird, wird im ersten Schritt ein freiliegender Wellenleiter ohne Bemantelung hergestellt. Da einmodige Lichtleitereigenschaften im betreffenden Wellenlängenbereich für eine robuste Zustandsmessung benötigt werden, werden die erforderlichen Abmaße des Wellenleiters zuvor mit einem kommerziellen Softwareprogramm (Comsol Multiphysics, Comsol, Deutschland) simuliert. Aufgrund der geringen optischen Dämpfung und der für die spätere Bearbeitung günstigen Brechungsindizes wird erneut der Materialverbund EpoCore/EpoClad (Micro Resist Technology, Deutschland) ausgewählt. Zunächst wird die Oberfläche eines quadratischen Substrats aus Cyclo-Olefin-Polymer (Zeonex, Microfluidic-Chipshop, Deutschland), mit einer Kantenlänge von 32 mm und einer Dicke von 188  $\mu\text{m}$ , durch eine Sauerstoffplasmabehandlung (Plasma Prep, Gala Instruments, Deutschland) für 1 min aktiviert, um die Haftung der lichtleitenden Polymere zu verbessern. Anschließend wird eine 2,0  $\mu\text{m}$  dicke homogene EpoClad-Grundschrift mit einem Brechungsindex von 1,5708 [5.6] durch drehbeschichten aufgebracht. Diese untere Mantelschicht wird bei 120 °C für 5 min vorgeheizt, dann bei einer Wellenlänge von 365 nm UV-flutbelichtet und schließlich bei 120 °C für 60 min nachausgehärtet.

Die so entstandene Oberfläche wird wiederum 1 min lang einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Im nächsten Schritt wird eine EpoCore-Schicht von 2,6  $\mu\text{m}$  mit einem Brechungsindex von 1,5836 [5.6] drehbeschichtet. Unter Verwendung einer Direktlaser-Lithographiemaschine ( $\mu\text{PG}$  101, Heidelberg Instruments, Deutschland) wird die Struktur des Wellenleiters nach der Simulationsvorlage vom internen UV-Laser mit einer Wellenlänge von 375 nm und einer Leistung von 2,25 mW nachgefahren. Die dementsprechend ausgehärtete EpoCore-Schicht wird bei 120 °C für 5 min nachausgeheizt und die Bereiche ohne vorherige UV-Belichtung anschließend mit einem Entwickler (mrDev600, Micro Resist Technology, Deutschland) entfernt. Daraufhin wird die verbleibende Struktur bei 120 °C für 60 min nachausgeheizt. Der erzeugte rechteckige Polymerwellenleiter hat somit, entsprechend der eingangs aufgetragenen Schicht, eine Höhe von 2,6  $\mu\text{m}$  und eine Breite von 4,8  $\mu\text{m}$ . Mittig von einer Substratkante führt der Wellenleiter über 10 mm in einer Geraden zum Substratzentrum und biegt dann in einer 90 Grad-Kurve mit einem Radius von 5 mm in Richtung der benachbarten Kante, die mit einem weiteren geradlinigen Abschnitt von 10 mm erreicht wird. Die Gesamtlänge des produzierten Wellenleiters beträgt somit zirka 28 mm. Die Biegung wird eingebracht, um den Einfluss des Streulichts weitestgehend zu unterdrücken.

Mit einem Femtosekundenpuls laser (Tsunami/Spitfire pro, Spectra-Physics, USA) mit einer Wellenlänge von 800 nm wird das Bragg-Gitter mit der Punkt-für-Punkt-Methode in den Polymerwellenleiter eingeschrieben. Das Zentrum des Wellenleiters wird mit einer dreidimensionalen, computergesteuerten Fahrbühne (N-565.260 Linear Translation Stage, Physikalische Instrumente, Deutschland) und einem Objektiv mit einer numerischen Apertur von 0,4 (LD Plan-Neofluar 20x, Zeiss, Deutschland) fokussiert. Ausgehend von 1 mm vom Rand der Probe werden die Gitterpunkte nacheinander über eine Länge von 8 mm im Abstand von 2,174  $\mu\text{m}$  eingeschrieben; dies wurde vorab für eine Bragg-Wellenlänge um 850 nm der 8. Gitterordnung aufgrund des unbekannten effektiven Brechungsindex abgeschätzt. Der vergleichsweise hohe Punktabstand ist so gewählt, dass eine geringe thermische Materialschädigung durch den Energieeintrag des Lasers gewährleistet ist. Jeder Bragg-Gitterpunkt ist eine lokale Brechungsindexmodifikation und resultiert aus einem einzigen Laserpuls mit einer Pulsenergie von 28 nJ (PE9-ES-C, Ophir, Israel) und einer Pulslänge von 95 fs (Autokorrektor Modell 109, Spectra-Physics, USA). Nach dem Einschreiben des Bragg-Gitters wird die obere Mantelbeschichtung aufgebracht. Dabei wird eine EpoClad-Schicht von 20  $\mu\text{m}$  drehbeschichtet, die dann vorausgeheizt, flutbelichtet und entsprechend den oben genannten Parametern nachausgeheizt wird. In den Abbildungen 5.11 bis 5.13 sind Laserrastermikroskopaufnahmen der erzeugten Struktur dargestellt.

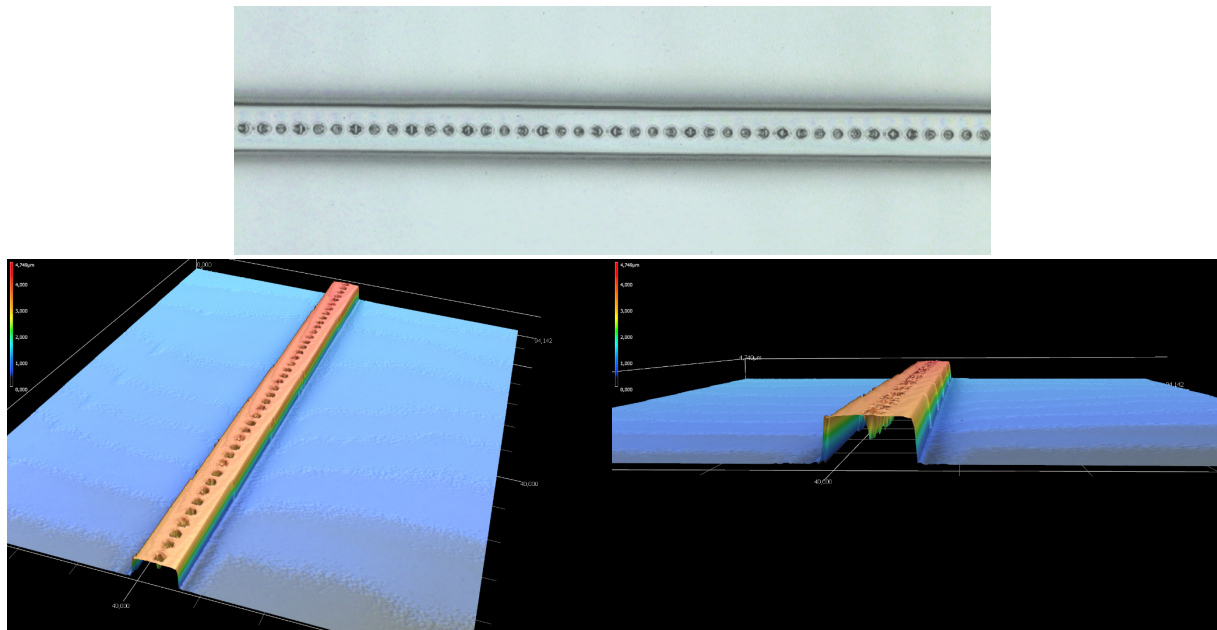


Abbildung 5.11/5.12/5.13: Laserrastermikroskopaufnahmen des Polymerwellenleiters nach dem Einschreiben des Bragg-Gitters mit der Punkt-für-Punkt-Methode vor dem Aufbringen der oberen Mantelbeschichtung, das Höhenprofil (links und rechts unten) des Wellenleiters zeigt Abmessungen von 4,841 µm Breite und 2,572 µm Höhe an. In der Draufsicht (oben) sind die einzelnen Brechungsindexvariationspunkte im Abstand von 2,174 µm zueinander zu erkennen.

Die genaue Charakterisierung des Polymer-Bragg-Gitters hinsichtlich der Sensitivität gegenüber Dehnung, Temperatur, Polarisation und Luftfeuchtigkeit ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Die dabei erzielten Ergebnisse werden demnächst in einer weiteren Ausarbeitung veröffentlicht. Das erstmalig in diesem Zusammenhang detektierte Sensorsignal in Reflexions- und Transmissionsrichtung ist in den Abbildungen 5.14 und 5.15 aufgeführt.

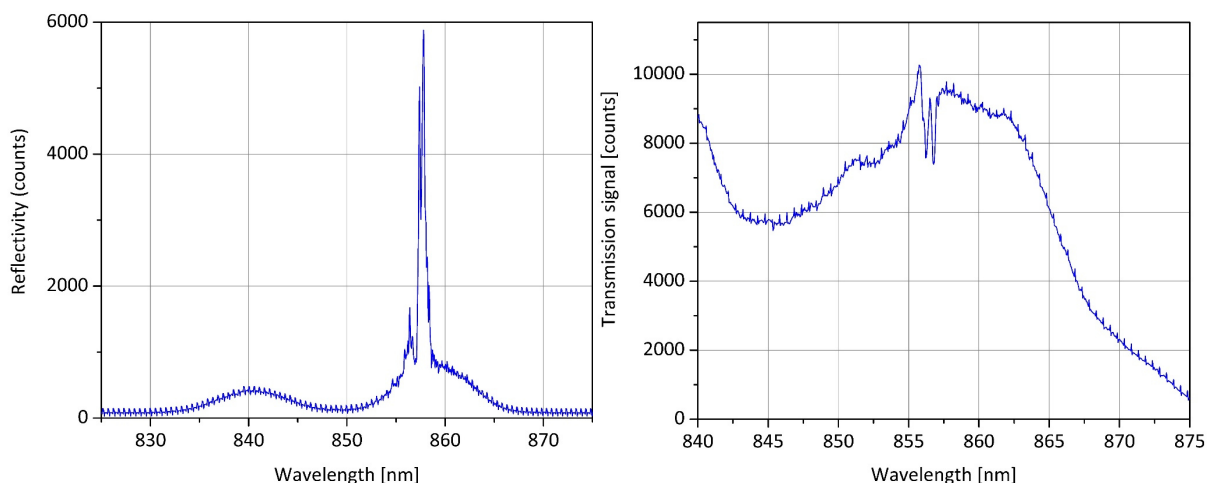


Abbildung 5.14/5.15: Reflexionsspektrum (links) und Transmissionsspektrum (rechts) eines mit Femtosekundenlaserbearbeitung hergestellten Polymer-Bragg-Gitters in einem mittels Direktlaser-Lithographieverfahren gefertigten Polymerwellenleiter.

Der entwickelte experimentelle Aufbau zur Untersuchung des polymeren Sensorelements im Hinblick auf die Zustandsparameter Dehnung, Temperatur und Luftfeuchtigkeit kann mithilfe der schematischen Darstellung in Abbildung 5.16 nachvollzogen werden.

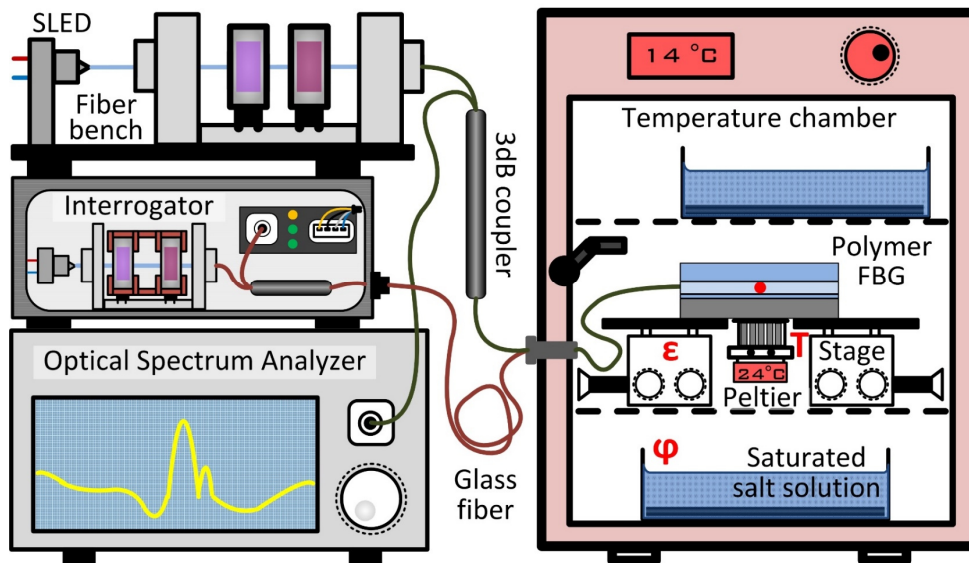


Abbildung 5.16: Schematischer Versuchsaufbau zur Charakterisierung des Polymer-Faser-Bragg-Gitters (Polymer FBG); eigene Darstellung in [5.7]. In der Polarisationsuntersuchung wird das Messlicht der Superlumineszenzdiode (SLED) in der Faserbank manuell variiert und über den Koppler zur in der Temperaturkammer befindliche Probe geleitet. Die Rückreflexion wird mit dem optischen Spektrumanalysator (OSA) ausgewertet. Zur Dehnungscharakterisierung werden der Interrogator mit der internen Lichtquelle, eine Depolarisationseinheit, ein Koppler und ein Spektrometer eingesetzt. Es werden dabei die Spektren mit dem OSA aufgenommen. Die Probe wird auf zwei Präzisionsstellische positioniert, mit denen die Zugkraft aufgebracht wird. Der Interrogator wird auch zur Temperaturmessung verwendet, wobei sich die Probe auf dem Peltierelement innerhalb der Temperaturkammer befindet. Zur Charakterisierung der Feuchtigkeitsempfindlichkeit werden verschiedene gesättigte Salzlösungen in den Temperaturschrank gegeben. Die Probe wird wiederum mit dem Interrogator ausgewertet.

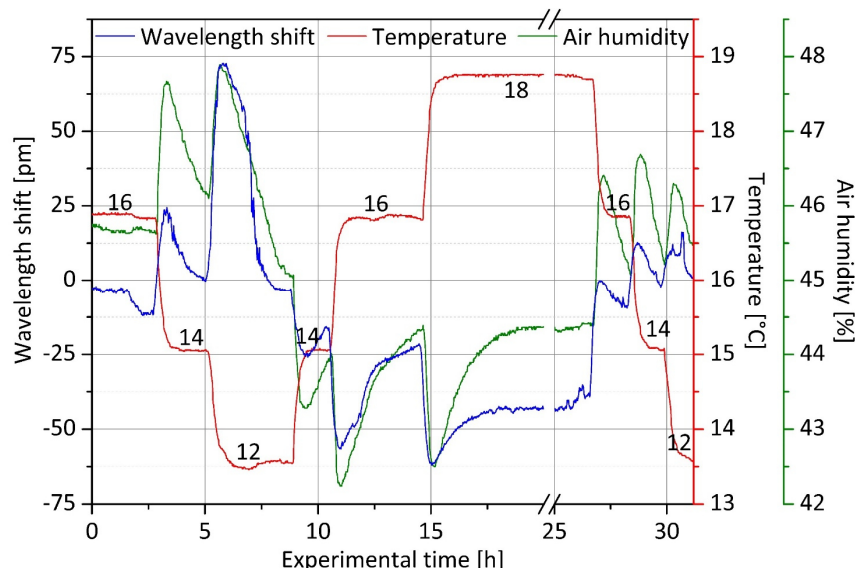
Wie bereits erwähnt werden die detaillierten Charakterisierungen sowohl des Zeilenwellenleitgitters als auch des Polymer-Bragg-Gitters in Kürze veröffentlicht werden. Außerdem werden momentan Ausarbeitungen erstellt, in denen explizit die Simulation und Herstellung der aufgeführten Komponenten thematisiert werden. Der betreffende Inhalt ist in den Darlegungen dieses Kapitels daher ausdrücklich abgekürzt.

Die Anfertigung und Charakterisierung der eingangs beschriebenen nanophotonischen Koppler erfolgt in [5.2]. Letztendlich ist es nicht realisierbar mit der Kombination aus Mikroskop-Projektionsphotolithographieverfahren und dem UV-aushärtenden Polymermaterialverbund ein hinreichendes Auflösungsvermögen zu bewerkstelligen, um stabil messbare Einkoppeleffizienzen zu erzielen. Die Übertragung der Silizium- auf die Polymertechnologie konnte in diesem Punkt bisher nicht erfolgreich umgesetzt werden.

Das Hauptaugenmerk der nächsten Entwicklungsschritte liegt auf der Zusammenführung eines Polymer-Zeilenwellenleitgitters mit einem Polymer-Bragg-Sensor sowie deren gemeinsamer Einsatz als Zustandserkennungssensorsystem für Lithiumionenbatterien. Die wesentliche Herausforderung besteht dabei in der Realisierung einer effizienten Lichtein- und Lichtauskoppelung sowie in der Automatisierung der Sensorsystemoberflächenapplizierung und -kontaktierung. Im nächsten Abschnitt wird die Querempfindlichkeit polymerer Sensorstrukturen bei gleichzeitig auftretenden Zustands- und Umgebungsparameteränderungen thematisiert und dargelegt wie diese Herausforderung in Zukunft durch den Einsatz Neuronaler Netzwerke beherrscht werden könnte.

### 5.3 Auswertung polymerer Sensorelemente mittels Neuronaler Netzwerke

Nicht nur das frühzeitige Identifizieren eines Versagens, sondern auch das Erkennen und Ausgleichen von Störgrößen, selbst wenn diese eine höhere Größenordnung aufweisen als das eigentliche Messsignal, ist ein Arbeitsfeld für künstliche Intelligenzen mit einem implementierten Neuronalen Netzwerk. Dies soll in diesem Abschnitt anhand eines einfachen Beispiels demonstriert werden. In Abschnitt 5.2 wird die Herstellung eines polymeren Bragg-Gitters und dessen Einbindung in ein gesamtheitliches Sensorsystem geschildert. Während ein optisches Sensorelement innerhalb einer Glasfaser wegen des konischen lichtführenden, sehr homogenen Bereichs und der aufgetragenen Schutzummantelung weitergehend isoliert von äußeren Quereinflüssen ist, unterliegen polymere Sensoren einer starken Abhängigkeit beispielsweise gegenüber der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit, wobei ersteres auch zweckdienlich funktionalisiert werden kann. In Abbildung 5.17 ist ein Experiment aufgeführt, bei welchem ein nach den in Abschnitt 5.2 beschriebenen Parametern mittels femtosekundenlaserprozessierung hergestelltes Polymer-Bragg-Gitter verschiedenen Temperatursprüngen ausgesetzt ist. Als Lichtquelle wird eine Superlumineszenzdiode mit einer Zentralwellenlänge von 830 nm (14-BTF, Exalos, Schweiz) eingesetzt und als Auswertesystem dient der Optical Spectrum Analyzer AQ6373B (Yokogawa, Japan). Der polymere Lichtwellenleiter ist mit UV-Kleber an die lichtzuführende und -ableitende Glasfaser (SMF810-E5/125PI, Leoni, Deutschland) verbunden. Die Auswertung des Bragg-Gitters, welches sich in einer Temperaturkammer (Reserva, Klarstein, Deutschland) befindet, erfolgt in Reflexionsmessung. Die Umgebung ist zwar abgegrenzt, aber nicht hermetisch isoliert. In der Kammer befindet sich, ähnlich der Darstellung in Abbildung 5.16, eine Schale mit gelöstem Kaliumcarbonat mit einem Oberflächeninhalt von zirka 125 cm<sup>2</sup> zur Regulierung des Feuchtigkeitswertes. Während des Experimentverlaufs werden kontinuierlich die Reflexionswellenlänge, die Kammertemperatur und die Luftfeuchtigkeit gemessen. Der optische Sensor ist dabei, vom Cyclo-Olefin-Polymer-Substrat abgesehen, nicht mit einer Oberfläche mechanisch gekoppelt.

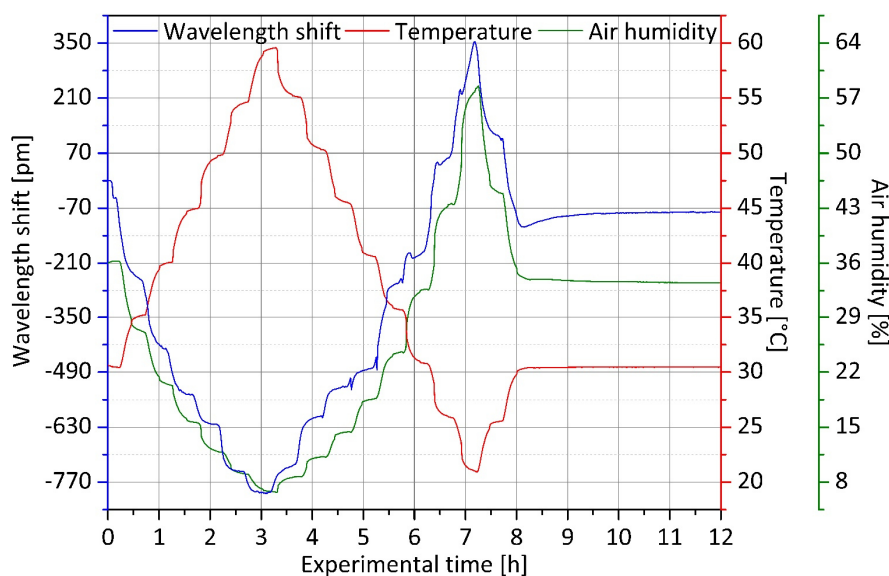


**Abbildung 5.17:** Temperaturstufenexperiment 1 mit einem Polymer-Bragg-Gitter unter Messung der Reflexionswellenlänge, der Umgebungstemperatur und der Luftfeuchtigkeit; die zum Temperaturverlauf (rote Kurve) beistehenden Werte zeigen die eingestellte Regeltemperatur an, die aufgrund der Kammergröße vom tatsächlich am Sensor vorherrschenden Wert abweicht. Es findet mithilfe von Kaliumcarbonat eine Regulierung der Luftfeuchtigkeit statt.

In der Ausgangssituation beträgt die Kammertemperatur 17,0 °C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von ungefähr 46%. Durch das Einstellen der ersten Stufe fällt die Temperatur auf zirka 15,0 °C. Die

Luftfeuchtigkeit steigt entsprechend sprunghaft an und nähert sich danach mit großer Verzögerung dem vom Salz vorgegebenen Wert an. Es schließt sich ein weiterer Abkühlschritt der Kammer um 1,5 K an. Die Wellenlänge des Bragg-Gitters folgt maßgeblich der Feuchtigkeit und nur untergeordnet der Temperatur, wobei zu beachten ist, dass das Lichtleitmaterial einen negativen Temperaturkoeffizienten aufweist. Es findet in dieser Versuchsbetrachtung bewusste keine Bestimmung der Abhängigkeiten der Wellenlänge von der Temperatur oder der Luftfeuchtigkeit statt. In den nächsten drei Temperaturstufen wird die Kammertemperatur bis auf 18,5 °C erhöht. Es kommt mit jedem Schritt zu einem deutlichen Absinken der Feuchtigkeit. Erst nach etwa 8 h tritt eine vollständige Homogenisierung ein. In gleicher Weise wie zuvor folgt die Wellenlänge zunächst näherungsweise diesem Verlauf, ehe eine Angleichung an den Temperaturwert stattfindet. Die Verzögerung wird dabei zum einen durch das langsame Regulieren der Kammerfeuchtigkeit und zum anderen durch Aufnahme beziehungsweise Abgabe von Wasser durch das Sensormaterial hervorgerufen. Es ist zu beachten, dass der Feuchtigkeitseintrag und -austrag in die Kammer nicht in gleichsam begünstigt sein müssen, weswegen die Homogenisierungszeitkonstanten über den Experimentverlauf weder einheitlich noch richtungsunabhängig sind. Im letzten Versuchsabschnitt erfolgt wieder ein schrittweises Absenken der Temperatur bis auf 13,5 °C. Die Abfolge verläuft wesentlich schneller als von den Zeitkonstanten für Feuchtigkeit und Wellenlänge gefordert. Eine Zustandsmessung mit dem eingesetzten Sensorelement ist nicht wirklich vorstellbar, außer durch die Realisierung einer hermetischen Schutzhülle, die jedoch den meisten Sensorikanforderungen konträr gegenübersteht.

Anhand eines zweiten Temperaturexperiments mit einem größeren Wertebereich wird das Verhalten des Polymer-Bragg-Gitters fortführend untersucht. In einer weiteren Temperaturkammer (Kühlinkubator KT053, Binder, Deutschland) werden Temperaturstufen zwischen 20 °C und 60 °C angefahren, ohne dass eine Luftfeuchtigkeitsregulierung stattfindet. Zunächst erfolgt abschnittsweise eine Erwärmung der Kammer von 30 °C auf 60 °C. Dementsprechend kommt es zu einem Absinken der Luftfeuchtigkeit; die Wellenlängenveränderung folgt diesem Verlauf beinahe identisch. Wegen des fehlenden Salzes nähern sich beide Werte nicht wieder dem Ausgangszustand an. In Abbildung 5.18 ist das Resultat des gesamten Versuchs aufgetragen.



**Abbildung 5.18:** Temperaturstufenexperiment 2 mit einem Polymer-Bragg-Gitter unter Messung der Reflexionswellenlänge, der Umgebungstemperatur und der Luftfeuchtigkeit; es findet keine Luftfeuchtigkeitsregulierung und damit keine Annäherung an den Ausgangswert statt.



In der Abkühlphase des Experimentes bis auf 20 °C steigen die Messsignale von Luftfeuchtigkeit und Wellenlängenverschiebung übereinstimmend an. Eine Trennung zwischen temperatur- und luftfeuchtebedingter Zustandswertänderung ist demgemäß nicht unmittelbar durchführbar. Im hinteren Versuchsphase wird die Kammertemperatur wieder auf 30 °C erhöht, woraufhin sich alle drei Messwerte dem Ausgangszustand annähern. Von dieser Basis ausgehend ist es nun das Ziel den Polymersensor durch eine intelligente Auswertungsmethode zu funktionalisieren.

Das identifizierte Anpassungsproblem des Wellenlängensignals soll mithilfe der Konstruktion eines Neuronalen Netzwerkes gelöst werden. Zwischen dem numerischen Eingangsdatengrundstock, verkörpert durch die optische Messung sowie die Luftfeuchtigkeit und den numerischen Zielwerten in Form der in der Kammer vorherrschenden Temperatur erfolgt dabei eine Verknüpfung. Ein artverwandtes Problem ist beispielsweise das Schätzen von Motoremissionswerten basierend auf Messungen von Kraftstoffverbrauch und Geschwindigkeit oder das Vorhersagen von Produktpreisentwicklungen aus rohstoffbetreffenden Ereignissen. Als Netzwerktyp wird ein zweischichtiges Aufschaltungsnetzwerk (englisch: Double-layer feedforward neural network) gewählt (MatLab, MathWorks, USA). Das entsprechende Strukturbild ist in Abbildung 5.19 abstrahiert dargestellt.

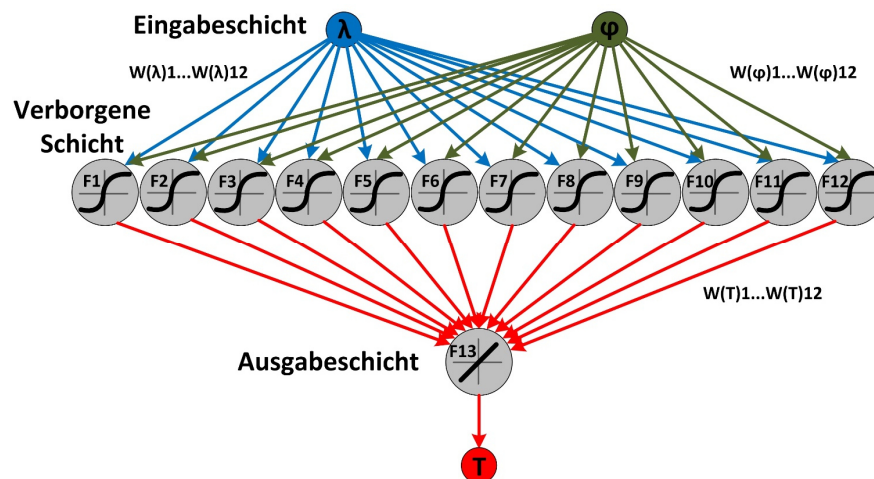
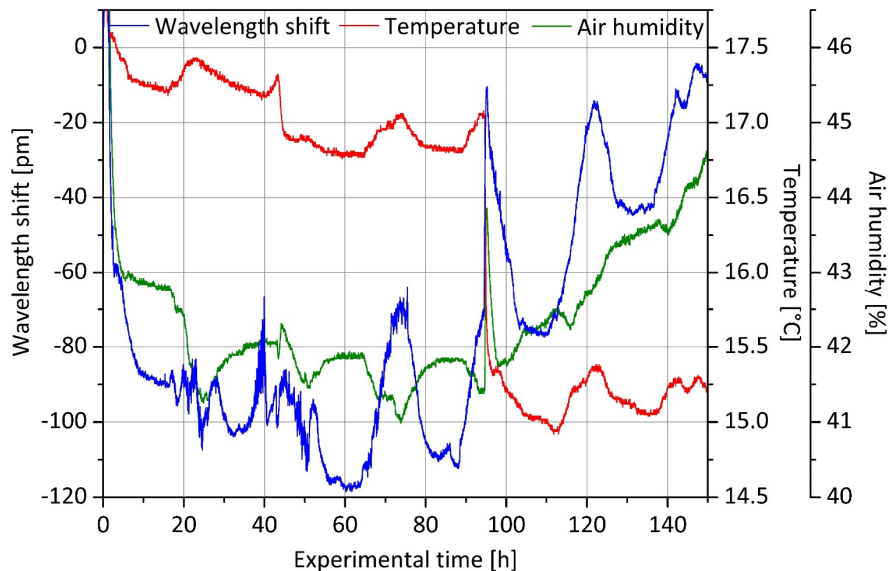


Abbildung 5.19: Strukturbild des konstruierten Neuronalen Netzwerks basierend auf einem zweischichtigen Feedforward-Typ; jede Schicht ist dabei lediglich mit ihrer nächsthöhergelegenen verknüpft. Die Eingabeparameter sind mit einer Wertigkeit  $W$  versehen und jedes Neuron kennzeichnet sich durch eine Übertragungsfunktion  $F$ .

Neben der Eingabeschicht existieren eine verborgene Schicht mit zwölf sigmoiden versteckten Neuronen sowie eine Ausgabeschicht mit einem linearen Ausgangsneuron, womit multidimensionale Abbildungsprobleme angepasst, indem nach der Lernmethode *Versuch und Irrtum* fortwährend eine Modifikation der Gewichtungen der einzelnen Verbindungen sowie eine Veränderung der Funktionsparameter innerhalb der verborgenen Schicht erfolgt. Im vorliegenden Fall wird dies anhand einer Fehlerrückführung (englisch: Backpropagation) nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus durchgeführt. Das vorläufig erzielte Ergebnis wird mit den Zielwerten verglichen, woraufhin die Eigenschaften des Netzwerks so lange variiert werden bis eine Minimierung des quadratischen Fehlers eintritt. Die dem Algorithmus bereitgestellten Experimentwerte werden einerseits zum Anlernen unter dem Hintergrund der beschriebenen Fehlerbetrachtung und andererseits zum Validieren zur Maximierung der Allgemeingültigkeit der erzeugten Struktur sowie zum Testen für die grundlegende Bewertung der Eignung verwendet. Aus dem in Abbildung 5.17 gezeigten Temperaturexperiment 1 werden 2.473 Wertepaare für Wellenlänge, Luftfeuchtigkeit und Temperatur extrahiert, aus dem in Abbildung 5.18 aufgeführten Experiment 2 1.235, sodass sich ein Gesamtdatengrundstock von 3.708 Datenpaaren ergibt. Daraus werden 70% zum Anlernen (2596 Werte), 15% zur Validierung (556 Werte) und 15% zum Testen



(556 Werte) anwendet. In einem dritten Temperaturexperiment wird das konstruierte Neuronale Netzwerk angewandt. Zunächst wird der Messaufbau wiederum in der bei Experiment 1 verwendeten Temperatorkammer mit der Kaliumcarbonat-Salzlösung positioniert. Die aufgenommenen Messsignale sind die Reflexionswellenlänge des Polymer-Bragg-Gitters, die Kammertemperatur und die darin vorherrschende Luftfeuchtigkeit. Der Versuchsverlauf ist in Abbildung 5.20 aufgeführt.

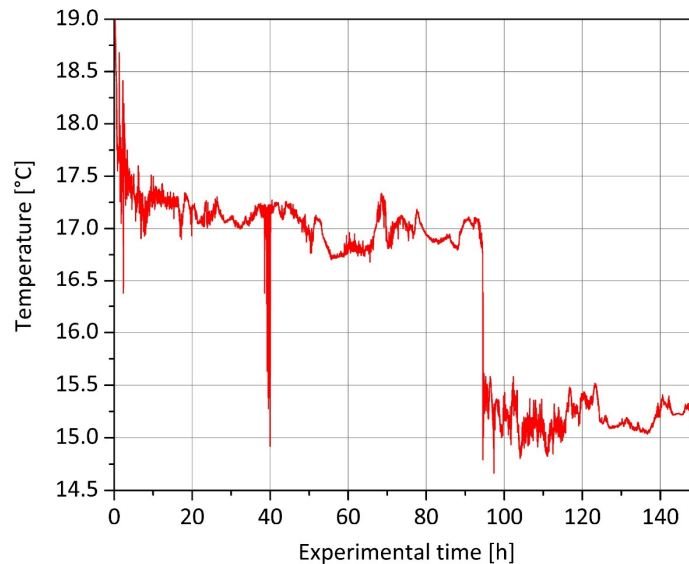


**Abbildung 5.20:** Temperaturstufenexperiment 3 mit einem Polymer-Bragg-Gitter unter Messung der Reflexionswellenlänge, der Umgebungstemperatur und der Luftfeuchtigkeit; es findet mithilfe von Kaliumcarbonat eine Regulierung der Luftfeuchtigkeit statt.

Unter dem Einwirken äußerer Einflüsse kommt es in der Kammer auch in den Konstantphasen zu signifikanten Änderungen der Zustandsvariablen, was insbesondere die Wellenlänge betrifft. Während des Betrachtungszeitraums von 150 h sind auch tageszeitliche Schwankungen ablesbar. Mitunter treten bei der Auswertung des Bragg-Gitters nichtzustandsbegründete Abweichungen auf, was zum Beispiel bei Experimentstunde 40 ersichtlich ist. Das Temperaturexperiment besteht lediglich aus einem Temperatursprung von 17,0 °C auf 15,0 °C. An diesem Punkt kommt es zu einem vorübergehenden positiven Ausschlag sowohl des Wellenlängen- als auch Luftfeuchtigkeitssignals. Daraufhin erfolgt ein Angleichen der Werte auf den Ausgangszustand, wobei im hinteren Versuchsteil ein deutlicher Anstieg der Luftfeuchtigkeit und damit auch der Bragg-Wellenlänge zu verzeichnen ist. Auch in dem gezeigten Bereich kann anhand des optischen Signals keine Messwertbestimmung vorgenommen werden, da eine grundsätzliche Störgrößendominanz vorherrscht.

Unter diesem Hintergrund soll nun das zuvor antrainierte Neuronale Netzwerk eingesetzt werden. Als Eingangsgrößen werden die Zustandsvariablen Wellenlänge und Feuchtigkeit definiert. Die tatsächlich in der Kammer gemessene, in Abbildung 5.20 als rote Kurve dargestellte Temperatur wird jedoch als unbekannt angenommen, also explizit nicht als Zielvariable implementiert. Insgesamt werden durch die Experimentaufzeichnungen 9.474 Wertepaare extrahiert. Das Ziel ist es aus der Zustandsinformation des Polymer-Bragg-Sensorelements und der Luftfeuchtigkeitsinformation die tatsächliche Temperatur zu bestimmen. In der Entwicklung eines polymeren Sensorsystems stellt dies freilich nur einen Zwischenschritt dar, dessen Technologiestand noch keinen Anspruch auf eine Praxistauglichkeit insiziert. Das vom Neuronalen Netzwerk berechnete Temperaturprofil ist in Abbildung 5.21 aufgetragen. Der gezeigte Signalverlauf weist mit den eigentlichen Messdaten nur noch marginale Übereinstimmungen auf. Beispielsweise ist die Fehlinterpretation der Zentralwellenlänge des Bragg-Gitters durch das

Spektrometer bei Experimentstunde 40 sehr gut erkennbar. Trotz der zuvor beobachteten Signalschwankungen zeichnet sich der Verlauf insgesamt durch ein hohes Maß an Konsistenz aus. Der beaufschlagte Temperatursprung wird sehr gut abgebildet und die aufgetretene Drift zum Versuchsende ist komplett ausgeglichen.



**Abbildung 5.21:** Vom angelernten Neuronalen Netzwerk berechneter Temperaturverlauf des Temperaturexperiments 3 aus den in Abbildung 6.10 dargestellten Messdaten Wellenlängenverschiebung und Luftfeuchtigkeit; der tatsächlich gemessene Temperaturwert ist aus Sicht der künstlichen Intelligenz unbekannt.

Die Signifikanz Neuronaler Netzwerke für die Auswertung optischer Sensorsysteme kann bereits anhand dieser einfachen Experimentreihe dargelegt werden. Neben der Störgrößenbeseitigung sind außerdem Zustandsprognosen und Fehlerfrüherkennung weitere potenzielle Einsatzgebiete für künstliche Intelligenz. Hierfür werden mitunter andere Netzwerktypen eingesetzt. Zur Zuordnung von Degradationen wird zum Beispiel eine neuronale Mustererkennung eingesetzt, welche die Eingangswerte in eine Reihe von Zielkategorien klassifiziert. Dieses Problem lässt sich mit der Erkennung von Weinbergen aus der chemischen Analyse vom Inhalt einer unbekannten Weinflasche gleichsetzen. Für eine Alterungsbestimmung sind dagegen vor allem sogenannte rekurrente Netze geeignet. Diese sind nach dem in Abbildung 5.19 aufgeführten Schema aufgebaut, besitzen aber zusätzlich eine rückgerichtete Kopplung, sodass zeitversetzt eingetretene Alterungserscheinungen in einem Gedächtnis gespeichert werden und für Zustandsbestimmungen berücksichtigt werden können. Fernerhin existieren neuronale Zuordnungseinheiten (englisch: Neural clustering), bei denen eine Aufteilung der Daten in verwandte Teilmengen erfolgt, was beispielsweise bei der Marktsegmentierung durch Gruppierung von Personen nach ihrem Kaufverhalten angewendet wird. Gerade bei der Zuordnung anoden- und kathodenseitiger Prozesse könnte hierdurch ein entscheidend höherer Technologiestand erreicht werden. Für die Vorhersage von zukünftig eintretenden Vorgängen sind Zeitreihen für Neuronale Netzwerke funktionalisierbar, die auf Vergangenheitswerte mehrere Zeitreihen zurückgreifen, was insbesondere beim bevorstehenden Ausfall von Antriebs- oder Produktionsteilen relevant ist, da aus dem Muster auftretender Messwerte eine Eintrittswahrscheinlichkeit bestimmter Szenarien ermittelt werden kann.

Ein weiteres konkretes Anwendungsfeld für Neuronale Netzwerke sind Zweitelebensdauerbatterien. Im Anschluss an den ersten Lebenszyklus erfolgt eine Rekonditionierung der Zellen beziehungsweise Module, wobei der Ausgangsgesundheitszustand aufgrund einer fehlenden Ereigniskennntnis ungewiss,

für eine Speicherrestwertbetrachtung sowie Restlebensdauer- und Restleistungsfähigkeitsabschätzung jedoch unabdingbar ist. Demgemäß werden Schnellcharakterisierungsanalyseverfahren benötigt, deren Ergebnisfindung sich auf die Anwendung einer künstlichen Intelligenz stützt. Vor der Entwicklung und Implementierung von Messdiagnostik für neuartige Batteriespeicher ist es erforderlich die technische und wirtschaftliche Realisierbarkeit von Zweitelebensdauerenergiespeichern aus vorgealterten Lithiumionenbatteriezellen zu demonstrieren beziehungsweise unter bestimmten Annahmen zu skizzieren, was im nachfolgenden Kapitel durchgeführt wird.

## 6. Anwendung optischer Messverfahren

Die tatsächliche Einbringung neuartiger sensorischer Verfahren zur Vermessung von Bauteilzuständen ist aufgrund fehlender preislicher Skaleneffekte bei der Serienfertigung, langwieriger Zulassungsprozesse und etablierter Gepflogenheiten beim Anwender eine nur etappenweise umsetzbare und andauernde Bestrebung. In bestimmten Bereichen, vor allem wenn messprinzipbedingte Vorteile bestehen, ist die Etablierung optischer Messsysteme begünstigt. In dieser Arbeit werden verschiedenste Anwendungsgebiete angerissen, in denen durch die erfolgte Weiterentwicklung anhand der bisher aufgeführten Experimente oder der generierten Wissensbasis ein Beitrag zur Sicherheit sowie besseren Ausnutzung der Wertschöpfungskette geleistet beziehungsweise derzeit stattfindende industriebegleitende Forschungsaktivitäten angestoßen worden sind. Ein großer und sehr wichtiger Themenkomplex ist der der Sicherheitssysteme, in dem durch die Früherkennung sicherheitskritischer Zustände und die wirkungsvolle Abwendung eines katastrophalen Batterieversagens die Wahrscheinlichkeit von menschen- und energiesystemgefährdenden Havarien unter Freisetzung toxischer Gasbestandteile wesentlich herabgesetzt ist. Die Bewertung von Zuständen fußt auf verschiedenen Zellparametern wie Spannung, Strom, Temperatur und Volumen, die als Einzelgrößen betrachtet befriedigende Erkenntnisse liefern, jedoch erst durch ihre Zusammenführung höhere Ebenen der Auswertung mit Zustandsprognosen und Degradationszuordnungen erreicht werden können. Hierfür sind intelligente Auswertesysteme erforderlich, deren Signifikanz vor allem dann herausgestellt wird, wenn Nachteile im Prozess einer Technologievereinfachung, wie beim Übergang faseroptischer in polymeroptische Sensorsysteme, durch die Fähigkeit der Zuordnung relevanter und quereinflussdominierter Messereignisse kompensiert wird. Der Bereich der künstlichen Intelligenz in Verbindung mit sensorischer Zustandserfassung verkörpert somit einen weiteren potenziellen Anwendungskomplex. In diesem Kapitel wird exemplarisch das Thema Zweitelebensdauerbatterie herausgegriffen, in dem durch das bestmögliche Ausnutzen der verfügbaren Kapazität und Leistungsfähigkeit des Stromspeichers eine maßgebliche Verlängerung der zeitlichen Betriebsspanne bewerkstelligt wird. Dafür sind zukünftig Schnellcharakterisierungsmethoden und flexible Batteriemanagementsysteme notwendig, die über ein hinreichendes Maß an sensorischer Integrationsfähigkeit verfügen. Mit dieser Entwicklung werden die Rohstoff- sowie Energieeffizienz grundsätzlich aufgewertet und die Etablierung neuer Wirtschaftszweige insbesondere in bislang weniger prosperierenden Regionen lanciert.

Um die Eignung faseroptischer Sensorsysteme zur Zustandsüberwachung in einem realen Umfeld mit ungünstigen Umgebungsparametern zu untersuchen, wird ein Inselnetzenergiesystem mit vorgealterten Lithiumionenbatterien als Stromspeicher aufgebaut und mit entsprechender photonischer Sensorik zur Temperaturüberwachung sowie einem neuentwickelten Batteriemanagementsystem versehen. Im Unterabschnitt 6.1.3 wird demonstriert, welchen entscheidenden Beitrag Bragg-Gittersensoren beim Betrieb von sicherheitskritischen Batteriespeichern leisten können. Vorausgehend werden das Anwendungspotenzial von Zweitelebensdauerbatterien und die genaue Beschaffenheit eines daraus aufgebauten Inselnetzsystems beschrieben, um die Anforderungen an den Einsatz der Überwachungseinheit zu verdeutlichen.

### 6.1 Zweitelebensdauerbatterien

Zu den wesentlichen Nachteilen der Lithiumionenbatterie zählen die hohen Anschaffungskosten, die ungewisse Verfügbarkeit seltener Rohstoffe, die für die Produktion benötigt werden und das unklare

Recyclingpotenzial. Daher ist es sinnvoll und nachhaltig, einen Batteriespeicher dieser Technologie über eine möglichst lange Lebensdauer vor der Entsorgung zu nutzen. Insbesondere Elektrofahrzeuganwendungen stellen hohe Anforderungen an die Traktionsbatterie. Nach dem Ende des Lebenszyklus, der in der Regel bei einem Gesundheitszustand von 80% angegeben wird, bieten diese Komponenten noch genügend elektrische Restkapazität, um in eine weitere Anwendung übertragen zu werden. Praktisch jedes verkaufte Elektrofahrzeug führt zu einem Rückfluss einer Traktionsbatterie, der den jeweiligen Hersteller oder Eigentümer zu einem potenziellen Lieferanten von Energiespeichern oder vorverwendeten Zellen werden lässt. Dementsprechend werden Einsatzszenarien mit geringeren Anforderungen an Leistung und gravimetrische Energiedichte benötigt, die jedoch einen klaren Nutzen für die vorhandenen technologischen Vorteile haben und ebenfalls preislich sensibel sind. Stationäre Energiespeichersysteme eignen sich besonders für die Nutzung von gebrauchten Lithiumionenbatterien, da sie ohne strenge Anforderungen an Volumen- und Gewichtsangaben bei Bedarf Strom liefern und speichern oder zusätzliche Energie für das lokale Netz bereitstellen, zum Beispiel für Schnellladestationen von Elektrofahrzeugen oder Frequenzregelungsaufgaben.

Ein spezifisches Szenario von Entwicklungsinteresse ergibt sich für isolierte Stromnetze, die vom nationalen Netz getrennt sind beziehungsweise dort existieren, wo eine bewusste Trennung bevorzugt wird, weil die Eigenproduktion kostengünstiger ist oder wo kein Anschluss für die betrachtete Region, wie oft in tropischen oder abgelegenen Gebieten zutreffend, wirtschaftlich oder technisch umsetzbar ist. Betreiber dieser Inselnetze sind damit potenzielle Kunden für gebrauchte Batteriespeicher. Lithiumionenbatterien eignen sich aufgrund ihrer Zyklenfestigkeit ohne nennenswerten Kapazitätsverlust über eine lange Lebensdauer und dem damit verbundenen geringen Wartungsaufwand sehr gut für die ländliche Energieversorgung. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass auch fabrikneue Lithiumionenzellen aufgrund ihrer hohen spezifischen Energiedichte ein großes Gefahrenpotenzial darstellen, das im Störfall oder bei einem Betrieb außerhalb der Spezifikationsgrenzen zu verheerenden Unfällen führen kann. Da für Altbatterien noch strengere Sicherheitsanforderungen gelten, da Abbauprozesse, die bereits im ersten Lebenszyklus stattgefunden haben, oft unbekannt sind, ist ein Batteriemanagementsystem mit spezifischen Attributen und einer individuell auf den Einsatzzweck anpassbaren Betriebsart unerlässlich. Neben der Integrierbarkeit von ergänzenden Sensortechnologien, wie faseroptischen Messsystemen zur redundanten Bestimmung von Lade- und Gesundheitszustand, sind darüber hinaus eine intelligente Störungserkennung und die Möglichkeit, verschiedene Zellklassifizierungen und -typen zu kombinieren, unerlässlich, sodass das Batteriemanagementsystem die Schlüsselkomponente für einen sicheren und effizienten Betrieb von vorgenutzten und gegebenenfalls rekonditionierten Batteriespeichern ist.

Der Einsatz von Energiespeichersystemen im Inselnetzbetrieb in entlegenen Regionen erfordert in der Regel einen hohen Planungs- und Entwicklungsaufwand aufgrund vieler unbekannter Begleitparameter und der vorherrschenden, teilweise kritischen Systemeigenschaften. Auch falls die Realisierung solcher Projekte technologisch durchführbar ist, kann sie in vielen Fällen nicht von den Nutzern selbst finanziert werden. Anlagenstandorte befinden sich darüber hinaus oftmals in schwer zugänglichen Bereichen mit potenziellen Sicherheitsrisiken. Selbst wenn der Aufbau und Betrieb von Energiesystemen in ländlichen Gebieten ohne Unterstützung von Subventionen nicht wirtschaftlich tragfähig sein sollte, stellen sie dennoch ein enormes Entwicklungspotenzial für die betroffenen Regionen und einen großen humanitären Fortschritt dar, vor allem bei einer Unterstützung des Gesundheits- und Bildungswesens. Vor diesem Hintergrund ist es das Ziel im Rahmen dieses Teilprojektes einen umfassenden Ansatz für den Bau und die anschließende Realisierung von insolierten Stromnetzen mit gebrauchten Lithiumionenbatterien als Energiespeicher in tropischen und abgelegenen Regionen zu präsentieren. Zunächst

wird das technologische und wirtschaftliche Potenzial für die Nutzung von Altbatterien mit dem Schwerpunkt auf Fahrzeug-Traktionsbatterien als Ressource bewertet.

### 6.1.1 Anwendungspotenzial für Zweitelebensdauerbatterien

Wie bereits erwähnt ist die Automobilindustrie ein wichtiger Akteur bei der Weiterentwicklung von Lithiumionenbatterien. Für die Anwendung der Fahrzeugtraktion sind insbesondere Batteriezellen mit hoher Kapazität und gravimetrischer Energiedichte geeignet. Zuverlässige Preisinformationen für Batterien sind in der Regel schwer zu ermitteln, da diese wesentlich von der gewünschten Menge und der Zellchemie abhängen. Typischerweise wird für die aktuelle Generation von Lithiumionenbatterien ein durchschnittliches Kostenniveau von 100–200 €/kWh angegeben [6.1; 6.2]. Im Jahr 2016 betrug die Gesamtproduktionskapazität dieses Batteriespeichertyps 198 GWh [6.3]. Davon entfiel eine Energiemenge von 103 GWh auf Traktionsbatterien für Elektrofahrzeuge [6.4]. Bis 2025 wird für Elektrofahrzeuge ein Bedarf von 500-750 GWh und für stationäre Speicher bis 100 GWh [6.5] bei einem Kostenniveau von zirka 100 €/kWh [6.4] erwartet. Im selben Jahr wird prognostiziert, dass eine Energiemenge von 95 GWh, entsprechend dem ursprünglichen Fabrikneuzustand, durch Rücklauf in den Markt zurückgeführt wird [6.5]. Ein Anteil von 26 GWh wird für die spätere Nutzung in stationären Lagern zugerechnet [6.5]. Daher ist es unerlässlich, dass auch der Preis für angebotene Altbatteriespeicher gleichzeitig mit dem von neuen Lithiumionenbatterien sinkt. Der aktuell erforderliche Marktpreis für diese Art der vorgenutzten Speicher wird mit 88 €/kWh angegeben, damit ein erheblicher Kostenvorteil für Altbatterien vorliegt [6.6].

Der Markt für Elektrofahrzeuge wird von den USA, Europa und China dominiert. Der weltweite Absatz dieser Fahrzeuge wird für 2020 auf zehn Millionen Einheiten, für 2025 auf 31 Millionen Einheiten und für 2030 auf 54 Millionen Einheiten geschätzt. Davon werden 2020 eine Million Einheiten in die USA, zwei Millionen Einheiten in Europa und sechs Millionen Einheiten in China, 2025 fünf Millionen Einheiten in den USA, sieben Millionen Einheiten in Europa und 14 Millionen Einheiten in China und 2030 zehn Millionen Einheiten in die USA, elf Millionen Einheiten in Europa und 23 Millionen Einheiten in China umgesetzt [6.7]. Auf Basis dieser Werte können Rückflussmengen in den Markt berechnet werden, die darauf abzielen, das Recyclingpotenzial durch die Ableitung von Rückführungen aus vergangenen Umsätzen abzuschätzen. Durch die Verwendung von gegebenen Verkaufsdaten sowie Prognosen für zukünftige Verkäufe ist es üblich, eine durchschnittliche Lebensdauer festzulegen und Rückläufe analytisch oder durch Simulation abzuschätzen. Normal- und Weibull-Verteilungen sind dabei zwei Beispiele für mögliche Verteilungsfunktionen, die jeweils Standortparameterannahmen erfordern, die für die zurückgegebenen Waren geeignet sind [6.8]. Für den Sonderfall des Lithiumionenbatterierecyclings können die Batterien vorher oder genau dann zurückkehren, wenn die Lebensdauer des Fahrzeugs erreicht ist, wodurch de facto eine spezifische Lebensdauerverteilung entsteht [6.9]. Ob letzteres ohne signifikanten Fehler durch eine einzige Verteilungsfunktion angenähert werden kann, hängt von den zugrundeliegenden Lebensdauerverteilungen für Autos beziehungsweise Batterien ab. Unter Berücksichtigung dieser Modelle wird dem europäischen Markt 2025 ein Rücklaufvolumen von mehr als 5 GWh zur Verfügung stehen, das für Zweitelebensdaueranwendungen genutzt werden kann [6.10]. Dies entspricht etwa 67.000 stationären Energiesystemen, wie sie für das vorliegende Projekt realisiert werden.

Bei der Umsetzung von Batteriespeichern aus vorgealterten Lithiumionenzellen existiert eine Vielzahl von technischen und wirtschaftlichen Fragen. Für eine ausreichende Leistung des Systems ist es wün-



schenswert Batteriezellen des gleichen Typs und eines einheitlichen Degradationsniveaus zusammenzuführen. Daher ist es unerlässlich, entweder die Ereignishistorie während des ersten Lebenszyklus zu kennen oder über die Fähigkeit zu verfügen, Schnelltests zum Gesundheitszustand auf Einzelzellenebene durchzuführen. Für letzteres gibt es eine ganze Reihe von Forschungsarbeiten, die sich beispielsweise mit Impedanzspektroskopie [6.11], Spannungssprungantworten [6.12], Ultraschallschichtanalyse [6.13] oder Oberflächencharakterisierung [6.14] befassen. Andererseits gibt es ein klares Anwendungspotenzial für die permanente Einzelzellenüberwachung, zum Beispiel durch elektrische [6.15] oder optische Oberflächendehnungssensoren [6.16] zur gezielten Erkennung von Alterungseffekten. Während des Energiespeicherbetriebs können von der übergeordneten Batterieüberwachungseinheit Auswertungspunkte zugeordnet werden, die eine Analyse und Klassifizierung am Ende des ersten Lebenszyklus ermöglichen [6.17]. Entscheidend für diese Funktion ist vor allem das Batteriemanagementsystem. Diese Komponente stellt eine wesentliche Schlüsselkompetenz für alle Batteriehersteller dar, da sie einen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer und Sicherheit im Betrieb hat. Insbesondere für Zweitelebensdaueranwendungen wird vom Überwachungssystem ein hohes Maß an Flexibilität erfordert, da ein umfassender Ladungsausgleich zwischen den einzelnen Zellen erreicht werden muss und die Wahrscheinlichkeit sicherheitskritischer Zustände steigt. Als Vorarbeit für das hier vorgestellte Projekt hat die Abteilung Faseroptische Sensorsysteme ein Batteriemanagementsystem speziell für gebrauchte Lithiumionenbatterieanwendungen entwickelt, das im Rahmen dieses Teilprojekts aufgebauten Energiesystems [6.18] eingesetzt wird.

Selbst wenn vorgealterte Traktionsbatterien aus ihrer ersten Verwendung zurückkehren, können sie für externe Drittanbieter schwer zu beschaffen sein, da die Erstausrüster wahrscheinlich im Besitz des Produkts bleiben und davon absehen werden ihre Technologie in eine undurchschaubare Wiederverwendung mit Sicherheits- und Reputationsrisiken zu überführen. Dementsprechend werden sie bestrebt sein ihre eigenen Zweitelebensdauerspeicherprojekte eigenverantwortlich zu realisieren. Tatsächlich haben große Hersteller bereits eine Reihe von Verbundprojekten umgesetzt und eine entsprechende Expertise aufgebaut. In Tabelle 6.1 sind Beispiele für stationäre Energiespeicher mit Altbatterien aus dem Anwendungsbereich Elektrofahrzeuge aufgeführt.

**Tabelle 6.1: Projektbeispiele für die stationäre Energiespeicherung mit Lithiumionentraktionsbatterien nach ihrem ersten Lebenszyklus.**

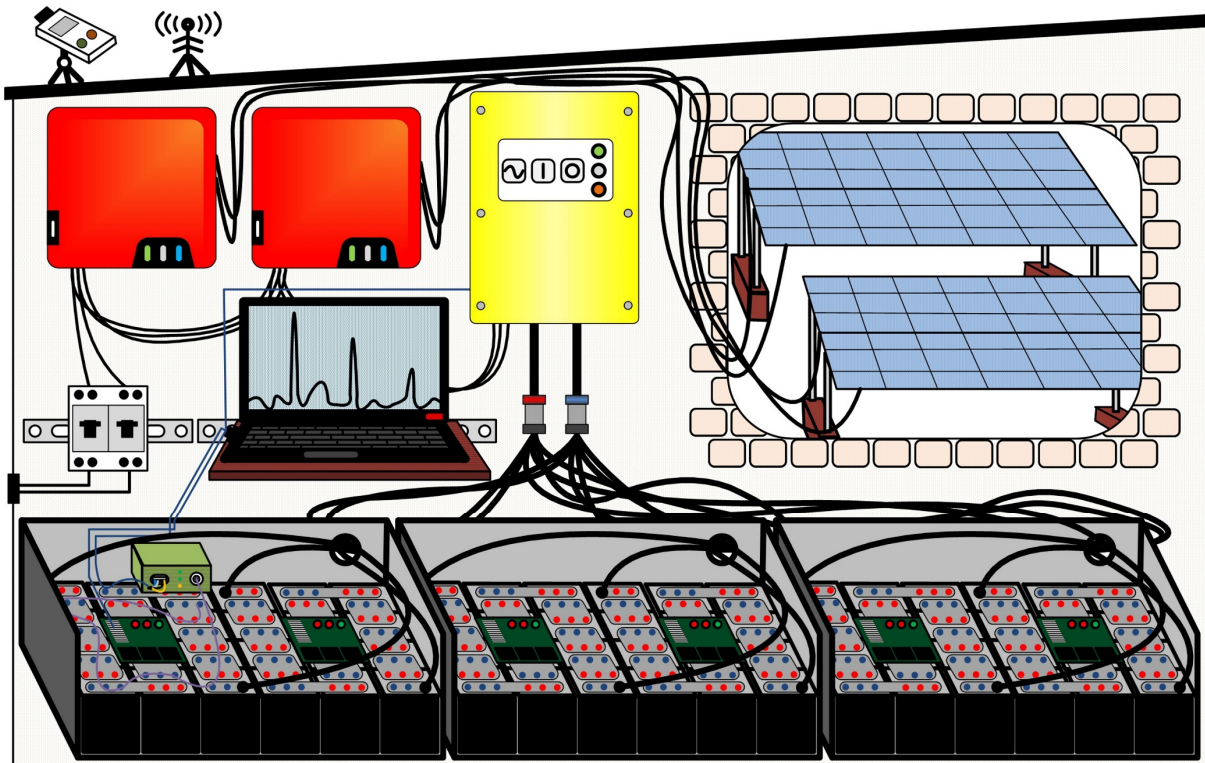
Projektbezeichnung	Kapazität	Projektpartner	Standort
E-mobility thought through to the end [6.19]	13.0 MWh	Daimler, GETEC, The Mobility House, REMONDIS	Lünen, Deutschland
ESS at Johan Cruijff ArenA [6.20]	3,0 MWh	Nissan, Eaton, BAM, The Mobility House, Johan Cruijff ArenA	Amsterdam, Niederlande
Battery 2nd Life [6.21]	2,8 MWh	Bosch, BMW, Vattenfall	Hamburg, Deutschland
Second-Life Grid-Tied Storage Program for EV Battery Packs [6.22]	400 kWh	Sumitomo, Nissan, 4R Energy, Green Charge Networks	Yumeshima (Osaka), Japan
Energy Local Storage Advanced system (ELSA) [6.23]	11–88 kWh	ASM, AÜW, B.A.U.M, Bouygues, Nissan, Renault, RWTH Aachen	Sechs Pilotanlagen in Frankreich, Deutschland und Italien

Unabhängig von den oben beschriebenen Bestrebungen basiert die überwiegende Mehrheit der bisher aufgebauten Batteriesysteme für stationäre Anwendungen nach wie vor auf der etablierten Blei-Säure-Batterie-Technologie. Die betreffenden Zellen sind zum Preis von 100 €/kWh [6.24] vergleichsweise preiswert zu erwerben und zeichnen sich zudem durch einen sicherheitsunkritischen Betrieb aus. Die geringe Energiedichte und das damit verbundene hohe Gewicht pro Kilowattstunde sind für stationäre Anwendungen von untergeordneter Bedeutung. Die aktuelle Generation der Lithiumionenbatterien hingegen bedarf aufgrund der Zellchemie und der extrem hohen Energiedichte einer sorgfältigen Überwachung. Darüber hinaus erfordert der spezifische Temperaturarbeitsbereich einen intensiven Aufwand für die Temperaturregeleinheit des Systems. Dennoch sind Lithiumionenbatterien auch für die stationäre Energiespeicherung technologisch bevorzugt, da der langfristige Wartungsaufwand aufgrund der außergewöhnlichen Zyklisierungsstabilität und des Ausbleibens einer Elektrolytwartung sehr gering ist. Der wichtigste und ausschlaggebende Faktor für die Wahl des am besten geeigneten Energiespeichers ist jedoch der Preis. Vorrangiges Ziel der Zweitelebensdauerbatterieentwicklung ist es daher, durch die Kombination eines deutlich niedrigeren Preises gegenüber fabrikneuen Batterien mit technologiebezogenen Vorteilen, eine wirtschaftliche Basis für bisher nicht wirtschaftlich realisierbare Projektpläne zur Stromspeicherung zu schaffen. Diese Umstände sind von besonderer Bedeutung, wenn Energiesysteme mit Altbatteriespeichern in abgelegenen Regionen von Entwicklungsländern mit begrenzten finanziellen und infrastrukturellen Ressourcen eingesetzt werden.

### 6.1.2 Hauptsystemkomponenten eines Inselnetzes und deren Konfiguration

Um die Nachvollziehbarkeit des Funktionsprinzips zu vereinfachen, sind der Aufbau und die Arbeitsweise des gesamten Energiesystems in Abbildung 6.1 grafisch dargestellt. Für die Unterbringung der wetterempfindlichen Geräte wird ein Backsteinhaus mit einer Grundfläche von 2x3 m<sup>2</sup> und einer Höhe von 2 m errichtet. Die regulierende Hauptkomponente der Anlage ist der Inselnetzumrichter. Für die zu erwartenden Anforderungen ist ein einphasiges Wechselstromsystem bei 50 Hz und 230 V ausreichend. Ausgewählt wurde ein Sunny Island 8.0H (SMA, Deutschland, gelbes Bauteil in der Mitte von Abbildung 6.1) mit einer wechsellspannungsseitigen Nennleistung von 6,0 kW und einem Nennstrom von 26 A. Gleichspannungsseitig beträgt der Nenneingangsstrom 136 A und der Nennausgangsstrom 115 A. Das System ist so ausgelegt, dass die letztgenannten Werte, die im Betrieb den Entlade- und Ladestrom der Batterie darstellen, die begrenzenden Leistungsparameter sind, die bei einer Nenngleichspannung von 48 V einer Leistung von zirka 6,5 kW beziehungsweise 5,5 kW entsprechen.

Für die Stromerzeugung wird ausschließlich eine Photovoltaikanlage gewählt. Es werden gebrauchte Module (230P6S, DST, Taiwan) mit einer Restkapazität von zirka 90% eingesetzt. Im Vergleich zum fabrikneuen Zustand ist der Wirkungsgrad von ursprünglich 15% auf 13,5% gesunken. Unter Berücksichtigung des Zustands der Voralterung und eines geschätzten internen Gesamtwirkungsgrades von 90% muss eine elektrische Leistung von 6,8 kW für eine maximale Ladeleistung des Inselnetzumrichters von 5,5 kW zur Verfügung stehen. Bei Vormessungen am Standort hatte sich gezeigt, dass im Durchschnitt zwei Drittel der maximal standortspezifischen Solarenergie aufgrund von Wetterphänomenen zur Verfügung standen. Somit wird eine Solaranlage mit einer maximalen Leistung von 10,2 kW benötigt, was für die jeweiligen Module einer Anzahl von 44 Einheiten mit einer Gesamtmodulfläche von 71,71 m<sup>2</sup> und einer effektiven Aktivmaterialfläche von 64,25 m<sup>2</sup> entspricht. Aufgeteilt in vier parallele Stränge werden die Module in Reihe geschaltet, was zu einer durchschnittlichen Strangarbeitsspannung von 328 V führt. Die Ausrichtung der Anlage erfolgt in südlicher Richtung mit einem Neigungswinkel von zirka 5°.



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung der Energiesystemstruktur; jeder der sechs Batteriezellenstränge wird von einem Batteriemanagementsystem überwacht. Ein Strang ist zusätzlich mit faseroptischen Sensoren ausgestattet. Die Batterie ist auf der Gleichspannungsseite mit dem Inselnetzumrichter verbunden. Die von der Photovoltaikanlage erzeugte Gleichspannung wird von den beiden Wechselrichtern umgewandelt, die frequenzgesteuert das vom Inselnetzumrichter erzeugte Stromnetz speisen.

Um die Gleichstromgestehung für das Netz in Wechselstrom umzuwandeln, werden zwei Wechselrichter (Sunny Boy SB5.0, SMA, Deutschland) mit jeweils zwei angeschlossenen Photovoltaiksträngen in das System integriert (rote Bauteile am oberen linken Rand von Abbildung 6.1). Die Wechselrichter haben eine Nennleistung von jeweils 5,0 kW. Der Inselnetzumrichter steuert das Einspeiseverhalten der beiden Wechselrichter durch Anpassung der Netzfrequenz und damit den Energiefluss im Netz entsprechend dem aktuellen Stromverbrauch und der verfügbaren Speicherkapazität.

Die überschüssige Energie wird in der Batterie gespeichert und bei Bedarf wieder abgegeben. Der Stromspeicher ist das Kernstück des Entwicklungsprozesses für dieses Teilprojekt und aus Lithiumionenbatteriezellen (LMP, Kolibri, Deutschland) zusammengestellt, die bereits in einer früheren Anwendung im Bereich der Fahrzeugtraktion eingesetzt wurden, im speziellen Falls für LKW für den autonomen Transport von Schiffscontainern. Jede Zelle hat eine Kapazität von 320 Ah bei einem Gewicht von 9,3 kg und einer Nennspannung von 3,7 V. Der Nennlade- und Entladestrom beträgt 160 A. Die gesamte Batterie eines Fahrzeugs, bestehend aus 192 Zellen, wird zunächst vollständig auf Zellenebene zerlegt und intensiven Zustandsprüfungen unterzogen. Zum Zeitpunkt der Untersuchung ist die Batterie vier Jahre alt. Fast alle Zellen haben eine Restkapazität von 93%, was für eine Zweitelebensdaueranwendung ein vergleichsweise hoher Wert ist, da die Automobilindustrie typischerweise für das Ende des ersten Lebenszyklus einen Restwert von 80% annimmt. Bei den solaren Vormessungen vor Ort beträgt der durchschnittliche tägliche Energieumsatz  $5,08 \text{ kWh/m}^2$ . Der Batteriespeicher wird derart konzipiert, dass er die doppelte Kapazität des täglichen Energiepotenzials aufweist. Unter Berücksichtigung der verfügbaren effizienten Photovoltaikfläche von  $64,25 \text{ m}^2$  und des Wirkungsgrades der Module von 13,5% sowie des internen Energiesystems von 90% beträgt die zu speichernde Energie 79,31 kWh. Aufgrund des Spannungsarbeitsbereichs des Inselnetzumrichters wird eine Batterienennspannung von

44,4 V bewerkstelligt, was einer Anzahl von zwölf in Reihe geschalteten Zellen entspricht. Unter Berücksichtigung des ermittelten Kapazitätsverlustes beim Voralterungsprozess ergibt sich ein elektrisches Energievermögen von 13,21 kWh für einen Strang. Dementsprechend werden sechs gleiche Stränge parallelgeschaltet, um die erforderliche Gesamtkapazität zu erreichen. Die erreichte Kapazität des Batteriespeichers beträgt 79,28 kWh, verglichen mit theoretisch 85,25 kWh für Zellen in Neuzustand. Um die Batterie unter den später vorherrschenden klimatischen Bedingungen transportieren und betreiben zu können, wurden für je zwei Stränge versiegelbare Metallgehäuse mit einer Abmessung von 874 x 843 mm<sup>2</sup> verwendet.

Die Batterie wird durch das Batteriemanagementsystem geregelt und überwacht. Für den Betrieb von Altbatteriespeichern gelten besondere Anforderungen, die sich aus dem unterschiedlichen Alterungsgrad der Zellen und dem erhöhten Ausfallrisiko ergeben. Darüber hinaus gelten im vorliegenden Fall ungünstige klimatische Bedingungen und die isolierte Lage des Systems mit dem Erfordernis eines möglichst wartungsfreien Betriebs als erschwerende Faktoren. Aus diesen Gründen wird speziell für die genannten Anforderungen ein völlig neuartiges und innovatives Batteriemanagementsystem mit den im Folgenden vorgestellten Schwerpunkten entwickelt. Im Prinzip wird das Managementsystem in einer Master/Slave-Struktur konfiguriert. Jeder der sechs Batteriestränge ist mit einem Slave-System ausgestattet und der erste Strang zusätzlich mit der Master-Einheit versehen, welche alle Statusdaten sammelt und über eine Netzwerkverbindung mit dem Inselnetzumrichter und dem zentralen Messrechner kommuniziert sowie das Hauptrelais schaltete. Grundsätzlich kann jede Master/Slave-Konfiguration realisiert werden, sodass die notwendige Flexibilität gegeben ist, um gebrauchte Batterien unterschiedlicher Energie- und Leistungsklassen mit einer angepassten seriellen und parallelen Schaltungstopologie aufzubauen. Aufgrund der erhöhten Sicherheitsanforderungen wird ein dreistufiges Schutzsystem implementiert. Zunächst werden die Slaves vom Master durch eine permanente Informationsabfragefunktion mit einer eingebetteten logischen Rechenaufgabe verifiziert. Darüber hinaus könnte jeder Slave unabhängig von seinem eigenen Zustand nach einer Fehlfunktion durch Abschalten des Strangrelais-Steuerstroms den vorherigen Slave in einen sicheren Zustand versetzen, was zu einem offenen Strangstromkreis führt; das abgeschaltete Relais definierte so den sicheren Zustand. Schließlich werden alle integrierten Schaltungen mit einem sogenannten Watchdog-Timer versehen, sodass ein Programmfehler einer Komponente, unabhängig von externen Steuergeräten, zu einem automatischen Neustart führt.

Eine weitere Besonderheit der Entwicklung ist, dass das Managementsystem eine sehr hohe Zellausgleichsfähigkeit von 1,08 A pro Zelle aufweist, was einer gesamten Ausgleichsleistung in jedem Strang von 55 W bei einer maximalen Zellspannung von 4,2 V entspricht. Durch den Einsatz von vorgealterten Zellen mit potenziell stark variierenden Restkapazitäten und der zusätzlich sehr hohen Einzelzellenkapazität von 320 Ah wird diese hohe Leistungsanforderung vom Ausgleichssystem abverlangt. Im Sinne eines wartungsfreien Systems mit möglichst wenigen elektronischen Komponenten wird eine passive Ausgleichseinheit mit keramischen Lastwiderständen mit einer bauteilspezifischen maximalen Leistung pro Zelle von theoretisch 7 W realisiert. Um den klimatischen Bedingungen gerecht zu werden und ihre Lebensdauer zu verlängern, werden die betreffenden Teile mit einer aktiven Kühlung ausgestattet. Im Betrieb messen die Slaves die minimalen sowie maximalen Spannungswerte und erkennen Unterschiede im Lade- und Gesundheitszustand der Zellen innerhalb eines Strangs und kompensieren diese im Standby-Modus durch das Ausgleichsverfahren. Für die Zustandsberechnungen verwendet das Batteriemanagementsystem eine intelligente und vorimplementierte Ladeerkennung, sodass keine externen Informations- oder Versorgungsquellen benötigt wurden und somit ein autonomer Betrieb ermöglicht wird.

Neben den unterschiedlich realisierbaren Master/Slave-Konfigurationen ist die freie Programmierbarkeit ein entscheidendes Ziel der Entwicklung. Damit werden die Voraussetzungen geschaffen, um Zellen unterschiedlicher Typen und Reaktionschemien zu integrieren und zu kombinieren sowie neue Analyseverfahren und Sicherheitssysteme zu implementieren. Dazu gehören neben den Standardüberwachungswerten Strom, Spannung und Temperatur auf Zellen- sowie Strangebene beispielsweise faseroptische Sensoren, die unabhängig von elektrischen und magnetischen Störungen Messdaten wie Zellausdehnung, Drücke und Temperaturfelder erfassen. Darüber hinaus kann das Systemverhalten durch die freie Konfiguration von Triggerwerten elementar beeinflusst werden.

Aufgrund der ungünstigen Erreichbarkeit der Anlage und des Fehlens eines Breitbandnetzes sind die Datenspeicherung und die angepasste Übertragung von entscheidender Bedeutung. Die Master-Einheit ist mit einer Speicherkarte ausgestattet, die interne Daten mit einer allgemeinen Speichertaktfrequenz von beispielsweise 60 s über mehrere Jahrzehnte speichern kann. In jedem der sechs Batteriestränge werden die zwölf Einzelzellspannungen mit einem absoluten Messfehler von 1,2 mV sowie die gesamte Strangspannung mit einer Gesamtgenauigkeit von  $<0,1$  V aufgezeichnet. Außerdem werden der Strangstrom mit einer Genauigkeit von 0,1 A und vier Temperaturpunkten mit Thermistor-Sensoren mit einer Auflösung von 0,1 K überwacht. Der Temperaturarbeitsbereich wird für ein möglichst breites Anwendungsfeld ausgelegt und liegt zwischen  $-40$  °C und  $85$  °C. Die Wertabfrage kann, je nach gewünschter Auflösung, mit bis zu 20 Hz erfolgen. Bei höchstmöglicher Auflösung aller Messwerte beträgt die Taktfrequenz 2 Hz. Die externe Datenspeicherung erfolgt zum einen über Ethernet zum zentralen Messrechner und zum anderen werden die Datensätze über das globale System für Mobilfunk (englisch: Global system for mobile communications (GSM)) weltweit an einen ausgewählten Empfänger auch bei schlechten Empfangsbedingungen gesendet. Durch die redundante Datenerfassung und die genaue Aufzeichnung der Betriebshistorie der Zelle für eine Zustandsanalyse kann der Gesundheitszustand präzise ermittelt werden, sodass die Batteriezellen im späteren Gebrauch potenziell in einen dritten Lebenszyklus überführt werden können.

Da bei Altbatterien aufgrund ihres oft unbekannten Degradationshintergrunds erhöhte Sicherheitsbedenken vorherrschen, sind zusätzliche Zustandsüberwachungssensoren für den Betrieb von Vorteil. Aus diesem Grund wird der erste Strang des Energiespeichers (linker Batterieblock in Abbildung 6.1) mit faseroptischen Sensoren ausgestattet, die das Temperaturprofil des Zellstromableiters redundant zu den elektrischen Sensoren des Batteriemanagementsystems messen. Die Hauptvorteile dieses Verfahrens sind die Integrierbarkeit aller zwölf erforderlichen Sensorpositionen in einer einzigen Messleitung und die Immunität gegen elektromagnetische Felder bei hohen Stromänderungsraten. Bei Überschreitung einer definierten Grenztemperatur wird eine Alarmmeldung an das Batteriemanagementsystem als übergeordnete Überwachungseinrichtung gesendet, sodass der entsprechende Strang mit der erkannten Fehlfunktion abgeschaltet wird.

Um die Batteriezellen zusätzlich vor Fehlerstromspitzen und Überlastung zu schützen, wird jeder Strang mit einer 100 A Sicherung versehen. Die Stränge werden über eine Sammelschiene zusammengefasst, die wiederum mit einer 250-A-Sicherung ausgestattet ist (vereinfachte Darstellung in der Mitte von Abbildung 6.1). Der zusammengeführte Batteriestrom fließt durch ein Relais, das vom Master-Batteriemanagementsystem gesteuert werden kann, um im Fehlerfall den Stromkreis direkt zu trennen. Darüber hinaus ist das Managementsystem über Ethernet mit dem Inselnetzumrichter verbunden, um den aktuellen Ladezustand der Batterie, den Gesundheitszustand und ausgewählte Temperaturen sowie etwaig auftretende Fehler zu übertragen. Sinkt der Ladezustand unter 15%, trennt der Umrichter das externe Wechselstromnetz; ab 5% wird auch das interne Netz zur Messdatenerfassung abgeschaltet. Aktiviert wiederum wird das externe Stromnetz, indem durch Energieeintrag ein Ladezustand von 25% überschritten wird.



Neben der direkten Verbindung zwischen dem Batteriemanagementsystem und dem Umrichter ist im Inneren des Energiespeichergebäudes ein Ethernet-basiertes lokales Netzwerk aufgebaut, das den zentralen Messrechner mit dem Umrichter sowie die beiden Überwachungseinheiten, das Batteriemanagementsystem und das faseroptische Sensorsysteme, miteinander kontaktiert. Die auf der Festplatte des Computers gespeicherten Messdaten der einzelnen Komponenten können über einen Netzwerkrouter mit einem universellen Mobilfunksystem (englisch: Universal Mobile Telecommunications System (UMTS)) per Fernzugriff abgerufen werden. Für diese Art der Datenübertragung muss jedoch eine ausreichende Mobilfunkbandbreite vorhanden sein. Da es am Standort des Energiesystems keine oder nur eine unzuverlässige UMTS-Verbindung gibt, ist die unabhängige Zustandswertübertragungsfunktion des Batteriemanagementsystems von besonderer Bedeutung. Neben der Funkantenne wird auch ein Solarmeter (SPM1, PCE, Deutschland) für die Messung der Sonneneinstrahlung, deren Werte für die Systemkonfiguration und die Wirkungsgradbestimmung verwendet wurden, an den zentralen Messrechner angeschlossen.

Für einen leistungsstarken Betrieb des Systems mit geringen Verlusten durch Wärmeentwicklung oder Fehlerströme sind geeignete und großzügig dimensionierte Kabel ausschlaggebend. Um Verluste zu minimieren, werden alle elektrischen Kabeltypen und -durchmesser sowie Schraubverbindungen und Anpressdrücke nach der Richtlinie DIN VDE 0276-604 ausgewählt. Darüber hinaus werden die Systemkomponenten so angeordnet, dass nur kürzest mögliche Kabellängen benötigt werden. Dies ist besonders wichtig für die Gleichstromübertragung zwischen der Photovoltaikanlage und den Wechselrichtern.

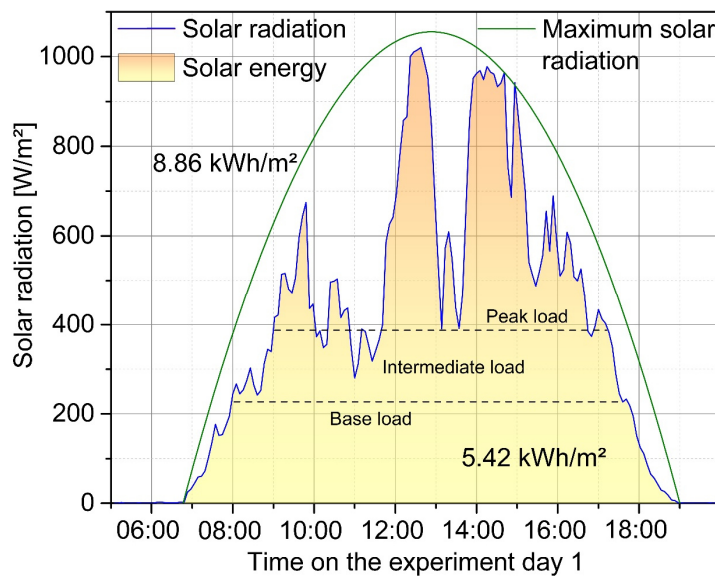
### 6.1.3 Überwachung und technische Systemvalidierung

Das Ziel der Untersuchung ist es, die Effizienz und Zuverlässigkeit des Systems zu analysieren sowie die zuvor getroffenen Annahmen und durchgeführten Messungen zu validieren. Die im Folgenden vorgestellte Prüfung erfolgt innerhalb von zwei Tagen. Der Batteriespeicher wird mit einem Ausgangsladezustand von 33% aufgestellt, der bis zur Fertigstellung der Anlage durch den Verbrauch während der Montage auf zirka 26% sinkt. Am ersten Tag wird die Batterie während der gesamten Sonnenscheindauer mit Photovoltaikstrom aufgeladen; der Ladezustand steigt unterdessen auf 80%. Gleichzeitig wird die an den Solarmodulen vorherrschende Strahlungsleistung mit dem Solarmeter kontinuierlich gemessen. Nach Sonnenuntergang werden drei Halogenlampen mit einer Nennleistung von je 1,15 kW als Verbraucher an das System angeschlossen. Mit Sonnenaufgang am nächsten Tag werden die Verbraucher komplett abgeschaltet. Anschließend erfolgt eine Messwertaufnahme für mehrere Stunden während der Ladung des Akkuspeichers, bevor die Datenerfassung beendet wird.

Die aus den zu Beginn durchgeführten Messungen der Sonneneinstrahlungsenergie extrahierten Daten sind in Abbildung 6.2 grafisch aufgetragen. Die gemessene Gesamtenergie am Versuchstag 1 von 5,42 kWh/m<sup>2</sup> entspricht sehr gut den Vormessungen, die als Grundlage für die Systemauslegung herangezogen wurden. Unter Berücksichtigung der effektiven Solarfläche von 64,25 m<sup>2</sup> sowie der Wirkungsgrade der Module von 13,5% und des Systems von 90% steht eine Einspeiseleistung von 42,31 kWh zur Verfügung. Bei einer maximalen angenäherten Sonnenenergie von 8,86 kWh/m<sup>2</sup> können bis zu 69,16 kWh in das System eingespeist werden, was dem 1,63-fachen des tatsächlichen Messwertes entspricht. In Zeiten ohne angeschlossene Verbraucher wird die maximal aufnehmbare Leistung durch den Nennladestrom des Inselnetzumrichters von 115 A begrenzt, was einer Leistung von 5,11 kW bei einer Nennbatteriespannung von 44,4 V entspricht. Unter Einbeziehung der vorherig erläuterten Systemparameter wirkt diese Einschränkung ab einer Solarstrahlungsleistung von 654 W/m<sup>2</sup>.



Gemäß der Nennleistung des Umrichters und basierend auf der maximalen Batteriespannung von 50,4 V können bis zu 5,80 kW verarbeitet werden, kurzzeitig mit dem maximalen zeitlichen Ladestrom eines Umrichters von 140 A sogar 7,06 kW, was einer Sonneneinstrahlung von 743 W/m<sup>2</sup> beziehungsweise 904 W/m<sup>2</sup> entspricht. Der letztgenannte Wert stimmt mit umgerechnet insgesamt 41,92 kWh zu 99% mit der im Sonneneinstrahlungsprofil gemessenen Gesamtenergie der Sonne überein, die theoretisch vom System in eine nutzbare Form umgewandelt werden kann. Basierend auf dem Nennladestrom des Umrichters und der Nennbatteriespannung können 90% oder 38,14 kWh vom System ohne angeschlossene Verbraucher gespeichert werden. Bei zusätzlichem Stromverbrauch speisen die beiden Wechselrichter mit einer Gesamtnennleistung von 10,00 kW direkt in das Inselnetz ein, sodass bei ausreichendem Wirkungsgrad des Energiesystems die gesamte Sonnenenergie auch bei einer bereits vollgeladenen Batterie übertragen werden kann.

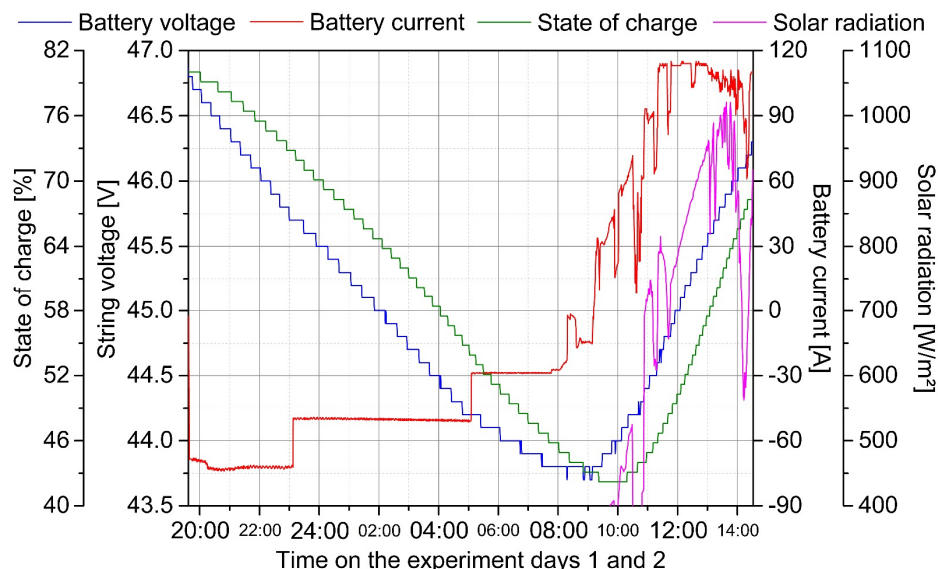


**Abbildung 6.2:** Gemessene, flächennormalisierte Sonneneinstrahlung am Standort der Anlage; der höchste aufgezeichnete Wert beträgt 1.020 W/m<sup>2</sup>. Über den gesamten Tagesverlauf mit einer Gesamtdauer der Sonneneinstrahlung von zirka zwölf Stunden liegt die Sonneneinstrahlung bei 5,42 kWh/m<sup>2</sup>. Es können drei wetter- und tageszeitabhängige Zonen identifiziert werden. Die Grundlast bis zu einer Leistung von 225 W/m<sup>2</sup> ist über einen Zeitraum von zehn Stunden verfügbar. Die Zwischenlast bis zu einer Leistung von 390 W/m<sup>2</sup> steht für etwa acht Stunden zur Verfügung und die darüber liegende Leistung wird der Spitzenlast zugeordnet. Als maximaler täglicher Energieeintrag unter optimalen Bedingungen wird ein Wert von 8,86 kWh/m<sup>2</sup> ermittelt, der durch die grüne Parabel angenähert ist.

Die gemessene Gesamtenergie am Versuchstag 1 von 5,42 kWh/m<sup>2</sup> entspricht sehr gut den Vormessungen, die als Grundlage für die Systemauslegung herangezogen wurden. Unter Berücksichtigung der effektiven Solarfläche von 64,25 m<sup>2</sup> sowie der Wirkungsgrade der Module von 13,5% und des Systems von 90% steht eine Einspeiseleistung von 42,31 kWh zur Verfügung. Bei einer maximalen angenäherten Sonnenenergie von 8,86 kWh/m<sup>2</sup> können bis zu 69,16 kWh in das System eingespeist werden, was dem 1,63-fachen des tatsächlichen Messwertes entspricht. In Zeiten ohne angeschlossene Verbraucher wird die maximal aufnehmbare Leistung durch den Nennladestrom des Inselnetzumrichters von 115 A begrenzt, was einer Leistung von 5,11 kW bei einer Nennbatteriespannung von 44,4 V entspricht. Unter Einbeziehung der vorherig erläuterten Systemparameter wirkt diese Einschränkung ab einer Solarstrahlungsleistung von 654 W/m<sup>2</sup>. Gemäß der Nennleistung des Umrichters und basierend auf der maximalen Batteriespannung von 50,4 V können bis zu 5,80 kW verarbeitet werden, kurzzeitig mit dem maximalen zeitlichen Ladestrom eines Umrichters von 140 A sogar 7,06 kW, was einer Sonneneinstrahlung von 743 W/m<sup>2</sup> beziehungsweise 904 W/m<sup>2</sup> entspricht.

lung von  $743 \text{ W/m}^2$  beziehungsweise  $904 \text{ W/m}^2$  entspricht. Der letztgenannte Wert stimmt mit umgerechnet insgesamt  $41,92 \text{ kWh}$  zu  $99\%$  mit der im Sonneneinstrahlungsprofil gemessenen Gesamtenergie der Sonne überein, die theoretisch vom System in eine nutzbare Form umgewandelt werden kann. Basierend auf dem Nennladestrom des Umrichters und der Nennbatteriespannung können  $90\%$  oder  $38,14 \text{ kWh}$  vom System ohne angeschlossene Verbraucher gespeichert werden. Bei zusätzlichem Stromverbrauch speisen die beiden Wechselrichter mit einer Gesamtnennleistung von  $10,00 \text{ kW}$  direkt in das Inselnetz ein, sodass bei ausreichendem Wirkungsgrad des Energiesystems die gesamte Sonnenenergie auch bei einer bereits vollgeladenen Batterie übertragen werden kann.

Kennzeichnend für das gemessene Sonneneinstrahlungsprofil sind die starken Leistungsgradienten durch Verschattung. Auch während der Zeit der maximalen Sonneneinstrahlung fällt die Intensität dabei in den Zwischenlastbereich, der, wie in Abbildung 6.2 dargestellt, bis  $390 \text{ W/m}^2$  klassifiziert ist. Ohne den Spitzenlastbereich steht ein Energiepotenzial von  $3,71 \text{ kWh/m}^2$  zur Verfügung. Der Grundlastbereich, bis zu einem definierten Leitungsniveau von  $225 \text{ W/m}^2$ , deckt ein Tagesenergievermögen von  $2,35 \text{ kWh/m}^2$  ab. Nach Abschluss der Solarmessungen werden die Wechselrichter abgeschaltet und die kontrollierte Entladung der Batterie eingeleitet. Die während dieses Vorgangs protokollierten Messdaten sind in Abbildung 6.3 dargestellt.



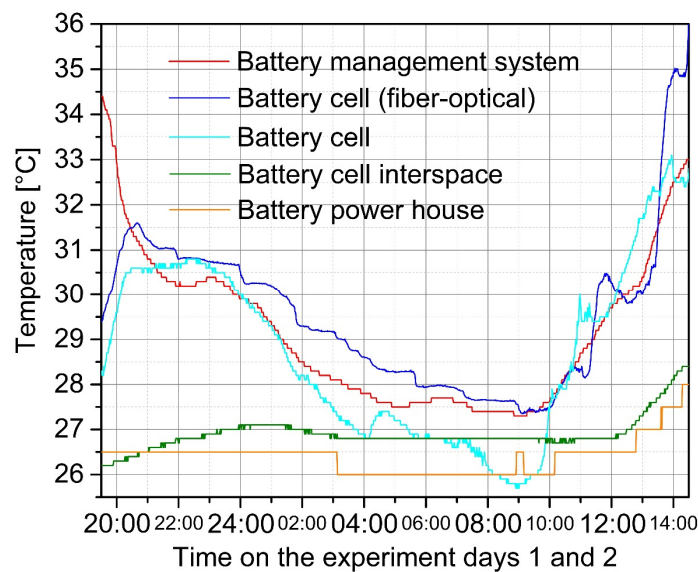
**Abbildung 6.3:** Lade- und Entladeexperiment zur Validierung der Systemleistung und der -parameter; dargestellt sind die Batteriezustandswerte Spannung, Strom und Ladezustand sowie die Sonneneinstrahlung. Bei Sonnenuntergang am ersten Tag des Experiments um 19:30 Uhr wird eine definierte Last bis zum nächsten Tag um 08:30 Uhr an das System angeschlossen, wodurch der Ladezustand von  $80\%$  auf  $42\%$  und die Spannung von  $46,6 \text{ V}$  auf  $43,8 \text{ V}$  reduziert werden. Um 09:15 Uhr werden die Wechselrichter eingeschaltet, um einen Startpunkt für die Einspeisung festzulegen. In der Betrachtungsperiode bis 14:30 Uhr steigt der Ladezustand wieder auf  $68\%$  und die Batteriespannung auf  $46,3 \text{ V}$ . Um 11:20 Uhr wird erstmals der maximale Ladestrom erreicht.

Um das Entladeexperiment vorzugsweise im linearen Nennspannungsbereich der Batterie durchzuführen, ist ein Anfangsladezustand von  $80\%$  zweckdienlich. Nach dem Einschalten der drei Glühlampen als Last wird von der Batterie ein Strom von  $73 \text{ A}$  bereitgestellt, was einer Leistung von  $3,40 \text{ kW}$  entspricht. Um 23:10 Uhr fällt eine Lampe aus, sodass sich der Strom auf  $50 \text{ A}$  reduziert und damit, bei der vorhergehenden Batteriespannung von  $45,7 \text{ V}$  und einem Ladezustand von  $73\%$ , eine Leistung von  $2,29 \text{ kW}$  abgegeben wird. Am Versuchstag 2 um 05:10 Uhr fällt die zweite Lampe bei einem Ladezustand von  $54\%$  aus. Dadurch sinkt die Stromstärke bei einem Spannungsniveau von  $44,2 \text{ V}$  auf  $29 \text{ A}$ , was in einer verbleibenden Leistung von  $1,28 \text{ kW}$  resultiert. Bis zum Ende des Entladeexperiments um

08:15 Uhr wird der Batterie über einen Zeitraum von zwölf Stunden und 40 Minuten eine Gesamtenergie von 29,03 kWh mit einer Durchschnittsleistung von 2,29 kW entnommen. Unterdessen sinkt der Ladezustand von 80% auf 42% um 38 Prozentpunkte. Basierend auf der entladenen Energie und der Variation des Ladezustandes ergibt sich ein tatsächlicher Batterieenergiegehalt von 76,39 kWh, was 4% weniger ist als bei der Systemauslegung angenommen. Mögliche Gründe hierfür sind interne Verluste, Eigenverbrauch der Überwachungseinheit oder progressive Alterung während des Transports durch ungünstige Umgebungsbedingungen.

Der zweite Teil des Experiments beginnt um 09:15 Uhr des zweiten Tages mit der Aktivierung der Wechselrichter. Der Batterieladestrom variierte stark mit den Schwankungen der Sonneneinstrahlung. Über einen Zeitraum von fünf Stunden und 20 min wird dem Batteriespeicher eine Energiemenge von 20,11 kWh zugeführt, wobei sich der Ladezustand von 42% auf 68% erhöht; dies entspricht einem theoretischen Speicherenergiegehalt von 77,36 kWh. Der Gesamtwirkungsgrad des installierten Leistungssystems ist abhängig von der Sonneneinstrahlung, der Betriebsart des Umrichters, dem Ladezustand der Batterie und der Umgebungstemperatur. Bisher wird der Wirkungsgrad des Systems im Ladebetrieb mit 12,2% angenommen, bestehend aus 86,5% Verlust an den Solarmodulen und 10,0% Verlust durch Umwandlung. Für die Analyse werden exemplarisch drei charakteristische Betriebspunkte über den zweiten Versuchstag ausgewählt, um den tatsächlichen Wirkungsgrad zu approximieren. Um das Systemverhalten in einem realistischen Anwendungsszenario zu demonstrieren, wird eine in Systemnähe installierte Eiswürfelmaschine um 08:35 Uhr im Dauerbetrieb als Grundlast mit einer gleichstromseitigen Leistungsaufnahme von 0,68 kW gestartet. Der erste betrachtete Betriebspunkt ist um 10:30 Uhr bei einer Sonneneinstrahlung von  $520 \text{ W/m}^2$ . Bezogen auf die effektive Solarmodulfläche entspricht dies einer Gesamtstrahlungsleistung von 33,41 kW. An dieser Messstelle herrschen eine Batteriespannung von 44,2 V und ein Strom von 72 A vor, was einer Ladeleistung von 3,17 kW entspricht. Zusammen mit den 0,68 kW Grundlast wird eine Leistungsversorgung durch das System von 3,84 kW aus der Solareinspeisung bewirkt, was zu einem Wirkungsgrad von 11,5% gleichkommt. Um 11:00 Uhr, bei  $699 \text{ W/m}^2$  und mit einer Leistungsaufnahme von 44,91 kW, wird der zweite Betriebspunkt definiert. Die Batterie hat zu diesem Zeitpunkt eine Spannung von 44,4 V und es wirkt ein Ladestrom von 93 A. Die Einspeisung beträgt 4,14 kW für die Batterie und 0,68 kW für die Grundlast im Netz, was einem Gesamtsystemwirkungsgrad von 10,7% entspricht. Der zuletzt betrachtete Betriebspunkt liegt bei 11:20 bei einer Sonneneinstrahlung von  $767 \text{ W/m}^2$  und einer Systemleistungsaufnahme von 49,28 kW. Zu diesem Zeitpunkt erreicht der Batterieladestrom mit 115 A bei einem Spannungsniveau von 44,6 V und einer Leistung von 5,13 kW erstmals sein Maximum. Unter Berücksichtigung der vorherrschenden Grundlast von 0,68 kW ergibt sich ein Gesamtwirkungsgrad von 11,8%. Dabei werden keine internen Verluste der Batterie berücksichtigt, da Lithiumionenbatteriezellen einen sehr hohen Wirkungsgrad aufweisen. Zur Überprüfung wird, basierend auf dem in Abbildung 6.14 dargestellten Experiment, die abgegebene mit der eingeladenen Energiemenge verglichen. Im weitestgehend linearen Spannungsbereich von 45,0 V bis 45,5 V werden während der Entladephase 4,35 kWh entnommen, um das Spannungsniveau um 0,5 V zu senken, während der Ladephase dagegen 4,43 kWh hinzugeführt, um das Spannungsniveau um 0,5 V zu erhöhen, was zu einer Batteriespeichereffizienz von 98,2% führt, sodass die bisherigen Annahmen rechtfertigt sind. Mit zunehmender Alterung ist jedoch eine Abnahme der Effizienz zu erwarten, weswegen diese zu einem späteren Zeitpunkt neu bewertet werden sollte. Der Degradationsprozess geht mit einem Auseinanderdriften der Gesundheitszustände der einzelnen Zellen einher. Für Altbatterien ist daher eine Einzelzellenüberwachung unerlässlich, was im entwickelten Batteriemanagementsystem implementiert ist.

Während der als zweites bestimmte Wirkungsgrad deutlicher abweicht, stimmen die beiden anderen Ergebnisse gut mit den Ausgangsannahmen überein, sodass die bisherigen Überlegungen zur umsetzbaren solaren Strahlungsleistung durch das aufgebaute Energiesystem anwendbar sind. Ein gewisses Maß an zusätzlichen Verlusten ist zu erwarten, da der Eigenverbrauch von Regelkomponenten, aktiver Gerätekühlung, Systemüberwachungsprogrammen und Kabelwiderständen nicht in die Bewertung einbezogen wurde. Die Anlage zeigt keine Einschränkungen betreffs Leistungsabfrage und Komponentenauslegung und erfüllt damit die eingangs gestellten Anforderungen. Darüber hinaus können keine Unregelmäßigkeiten, Fehler oder andere Probleme festgestellt werden. Zum Versuchsabschluss wird eine Untersuchung ausgewählter Temperaturverläufe während des Entlade- und Ladeexperiments durchgeführt. Die entsprechenden Messdaten der einzelnen Sensorstellen sind in Abbildung 6.4 aufgeführt.



**Abbildung 6.4:** Charakteristische Temperaturverläufe während des Lade- und Entladeexperiments; zusätzlich zu den Temperaturverläufen des Master-Batteriemanagementsystems werden die Werte eines Zwischenraums von zwei zentral angeordneten Zellen innerhalb des ersten Strangs dargestellt. Darüber hinaus wird die Temperatur des Stromableiters einer der letztgenannten Zellen aus der konventionellen widerstandselektrischen sowie faseroptischen Messung dargestellt, deren Implementierungsweise in Abbildung 6.1 dargestellt ist. Zum Vergleich wird zusätzlich die Temperatur im Inneren des Batteriehauses dargestellt. Aufgrund der geringeren Signifikanz auf die Sicherheits- und Statusanalyse wird dieser Wert mit einer geringeren Auflösung von 0,5 K erfasst.

Das Batteriehaus ist aus massivem Stein gebaut, um möglichst geringe Temperaturschwankungen im Laufe eines Tages zu erreichen. Die Umgebungstemperatur des Systems beträgt zu Beginn des Entladungsversuchs um 19:30 Uhr 26,5 °C. Um 03:00 Uhr sinkt die Temperatur entsprechend den niedrigeren Nachttemperaturen auf 26 °C und steigt aufgrund von Betriebsamkeiten im Haus vorübergehend auf 26,5 °C um 09:00 Uhr. Ab 10:15 Uhr steigt der Wert weiter an, zunächst gleichmäßig bis 26,5 °C und ab 12:45 Uhr in kurzer Schrittfolge bis 14:30 Uhr bis auf 28,0 °C. Ein ähnlicher Verlauf zeigt sich bei der Zellzwischenraumtemperatur. Aufgrund der Zellaktivität während der Strombereitstellung steigt die Temperatur von anfänglich 26,2 °C bis 01:00 Uhr auf 27,1 °C. Aufgrund der sinkenden Umgebungstemperatur und des geringeren Energiebedarfs ab 23:00 Uhr durch den Ausfall einer Last sinkt der Wert wieder leicht auf 26,8 °C. Ab 12:00 Uhr steigt die Zellzwischenraumtemperatur deutlich auf 28,5 °C, da zum einen mit hoher Leistung Photovoltaikstrom gespeichert wird und sich zum anderen die Umgebungstemperatur entsprechend erhöht.

Die Stromableitertemperatur der Zelle ist einer der entscheidenden Zustandswerte für die Berechnungen des Batteriemanagementsystems. Für eine erhöhte Sicherheit, die insbesondere bei Altbatterien gefordert ist, werden die Zellen sowohl mit typischen widerstandselektrischen als auch mit faseroptischen Sensoren zur Temperaturüberwachung ausgestattet. Bedingt durch die hohe Entladerate zu Beginn des Experiments steigt die Zelltemperatur deutlich von 28,3 °C auf 30,8 °C (elektrischer Sensor) beziehungsweise von 29,4 °C auf 31,6 °C (optischer Sensor). Anschließend wird mit dem Absinken der Umgebungstemperatur ein Abfall festgestellt, der sich nach 23:00 Uhr beschleunigt. Um 09:00 Uhr wird die niedrigste Temperatur von 25,5 °C (elektrischer Sensor) beziehungsweise 27,4 °C (optischer Sensor) erreicht. Auffällig ist, dass der bis dahin aufgezeichnete negative Temperaturtrend beim elektrischen Sensor deutlich ausgeprägter ist und weniger Kontinuität mit einem zusätzlichen temporären Maximum um 04:30 Uhr hat. Nach 09:00 Uhr steigt der vom elektrischen Sensor erfasste Wert, mit Ausnahme eines temporären Maximums um 11:00 Uhr, weitgehend konstant bis 14:30 auf 33,0 °C. Im gleichen Zeitraum zeigt die Datenerfassung des optischen Sensors eine ähnlich steigende Zelltemperatur an. Um 11:20 Uhr, als der maximale Ladestrom zum ersten Mal erreicht wird, steigt die optisch erfasste Temperatur deutlich von 28,2 °C auf 30,5 °C an. Nach einem vorübergehenden Rückgang auf 29,8 °C erhöht sich die Temperatur wieder deutlich auf 35,8 °C um 14:30 Uhr, was im Vergleich zum elektrischen Sensor ein deutlich höherer Wert ist. Ein Grund dafür könnte sein, dass Sonnenstrahlen durch Lüftungsschlitze in das Haus eindringen, die sich unterschiedlich stark auf die Messverfahren auswirken.

Abschließend wird das Temperaturprofil des Batteriemanagementsystems untersucht. Mit der schrittweisen Beendigung des Ladeversuchs am ersten Tag um 18:00 Uhr geht das Gerät in den Ausgleichsmodus über. Durch den Ladungsausgleich treten ohmsche Verluste auf, sodass die Temperatur am Hauptüberwachungsgerät ansteigt. Mit Beginn der Entladung endet der Ausgleichsvorgang, weshalb die gemessene Temperatur zunächst von 34,5 °C auf 30,2 °C sinkt. Aufgrund einer höheren Systemtemperatur während der Entladung wird um 23:00 Uhr ein Temperaturanstieg des Managementsystems auf 30,5 °C gemessen. Anschließend sinkt die Temperatur über Nacht auf 27,5 °C und steigt mit Beginn des Ladevorgangs wieder an. Unterdessen kann mit dem Ausfall der zweiten Lampe um 05:00 Uhr am zweiten Tag des Experiments ein kurzfristiger Temperaturanstieg um etwa 0,5 K festgestellt werden. Ab 13:00 Uhr kommt es zu einem viel stärkeren Anstieg, der bei einer Temperatur von 33,0 °C um 14:30 Uhr endet.

Trotz der hohen Belastung des Batteriespeichers bei hohen Umgebungstemperaturen können keine Auffälligkeiten in der Temperaturmessung, weder an den Zellen noch in der Überwachungselektronik, festgestellt werden. Der aufgezeichnete Maximalwert beträgt 35,8 °C, was den Systemspezifikationen der Batterie und der Elektronik entspricht, die einen sicheren Betrieb bis 60 °C beziehungsweise 85 °C ermöglichen. Aufgrund der geringen Impedanz der Batterie beträgt der Nennstrom 160 A pro Strang und damit 960 A für den gesamten Speicher, der sowohl im Lade- als auch im Entlademodus deutlich leistungsfähiger ist als es die Systemparameter erfordern. Batterien weisen insbesondere im Bereich der Lade- und Entladeschlussspannung thermische Verluste auf. Vor allem Systeme auf Lithiumionenbasis sind für Degradation bei sehr hohen oder niedrigen Ladezuständen anfällig. Bei der Verwendung als stationärer Energiespeicher sollten gebrauchte Lithiumionenbatterien vorzugsweise in einem begrenzten Spannungsbereich betrieben werden. Nach Abschluss der Testreihe werden die Zellgrenzspannungswerte auf 3,2 V und 4,0 V eingestellt, um einen verlängerten zweiten Lebenszyklus zu erreichen. Bei steigenden Verbraucheranforderungen können die Spannungsgrenzen zurückgesetzt werden.

Anhand der durchgeführten Spitzenlasttests wird demonstriert, dass das installierte Energiesystem, welches in Abbildung 6.5 abgeleitet ist, einerseits die elektrischen Leistungsanforderungen erfüllt und

andererseits im Betrieb keine Grenzwerte überschreitet. Es wird fernerhin gezeigt, dass das Design und die Dimensionierung der Komponenten konsistent und die Annahmen über Wirkungsgrade und Gesundheitszustände korrekt sind. Aufgrund des bewusst robusten Designs der elektronischen Komponenten ist nicht zu erwarten, dass das System abrupt ausfällt, sondern es wird eine allmähliche Verschlechterung eintreten. Als Mindestlebensdauer wird ein Zeitraum von zehn Jahren festgelegt. Die handelsüblichen Komponenten wie der Inselnetzumrichter und die beiden Wechselrichter erfüllen diese Anforderung nach allgemeiner Erfahrung. Die Solarmodule sind in ihrem ersten Jahrzehnt um 10% gealtert. Es wird angenommen, dass sich die lineare Degradation von 1% pro Jahr auf einem konstanten Niveau fortsetzt, sodass nach zehn Jahren noch ein Wirkungsgrad von 80% besteht, was einer verbleibenden täglichen Einspeisekapazität von 33,85 kWh unter Berücksichtigung der anderen, zuvor ermittelten Systemeffizienzen entspricht.



**Abbildung 6.5:** Systemübersichtsbild mit Photovoltaikanlage im Vordergrund und dem Batteriehaus auf der linken Seite; für die Solarmodule wird eine ebene Fläche planiert, um eine gute Ausrichtung zu erreichen. Der sichtbare Strommast stellt den Verbindungspunkt zum externen Inselstromnetz dar. Aus Sicherheitsgründen ist das Grundstück eingezäunt. Ein solches Projekt in der Nähe von Gewässern erfordert auch sanitäre Einrichtungen, die in der Bildmitte zu erkennen sind.

Für den Batteriespeicher ist eine Prognose sehr schwierig, da sich das Anforderungsprofil im Vergleich zum ersten Lebenszyklus komplett verändert hat. Allerdings haben die Zellen in vier Jahren 7% Kapazität verloren, was einer jährlichen Rate von 1,75% entspricht. Damit würde die Batteriekapazität nach zehn weiteren Betriebsjahren bei ständig fortschreitender Degradation immer noch 64,18 kWh betragen. Für das Verbraucherprofil nach dem nächsten Jahrzehnt gibt es für den vorliegenden Fall noch keine Prognose, weshalb davon ausgegangen wird, dass sich der bei der Systemauslegung erwartete Verbrauch von 18,75 kWh nach fünf Jahren stabil einstellen wird. Im Gegensatz zur Automobilindustrie kann für Inselnetzanlagen keine eindeutige Verschleißgrenze für die Speicherkapazität festgelegt werden, da diese nicht nur vom Kundenverhalten, sondern auch von der Art der Lieferverträge, der Kundenflexibilität und -struktur sowie der Wettersituation weitgehend abhängig ist. Aus Sicht des Installateurs ist die Anlage nicht mehr ausreichend leistungsfähig, sobald der Strombedarf für einen Tag und zwei Nächte ohne zusätzliche Solarenergieeinspeisung nicht mehr gedeckt werden kann. Für diese 36 Stunden wird ein Verbrauch von 28,13 kWh erwartet. Basierend auf dem oben beschriebenen Alterungsprozess würde die Einspeisekapazität der Solarmodule nach weiteren 30 Jahren Betrieb im System auf diesen Wert sinken. Bis dahin hätte die Batterie noch eine Energiespeicherkapazität von 40,38 kWh. Dennoch ist eine Lebensdauerprognose von mehr als zehn Jahren aufgrund der Komplexität der Anlage rein theoretisch.



Für einen industrierelevanten Prozess zur Überführung der Lithiumionenbatteriezellen vom ersten in den zweiten Lebenszyklus muss von dieser Vorarbeit ausgehend nun eine Schnellcharakterisierungsmethode entwickelt werden, um eine effiziente Klassifizierung der einzelnen Einheiten vornehmen zu können. Im Rahmen eines von der Abteilung Faseroptische Sensorsysteme initiierten Projektes werden mithilfe der Impedanzspektroskopie und Strompulsspannungsantwort bei festgelegten Ladezuständen Zellimpedanzen bestimmt. Im weiteren Entwicklungsverlauf soll diese Methode mit einem Neuronalen Netzwerk verknüpft werden. Eine bislang noch nicht adressierte Herausforderung ist die zuvor notwendige Zerlegung der verschiedenartig aufgebauten Batteriespeicher, an der auch oftmals Wiederverwertungsbestrebungen scheitern. Es ist erforderlich, dass bereits bei der Ersterstellung auf eine mögliche Folgenutzung, beispielsweise durch eine demontierbare Zellkontaktierung und ein zerlegbares Moduldesign, geachtet wird. Womöglich sind für die damit einhergehende Verbesserung der Ressourcenbilanz auch verschiedene politische Vorgaben notwendig, die demgegenüber wiederum mit dem Potenzial der Stärkung der lokalen Wirtschaft im Bereich der Modul- und Batteriefertigung verbunden sind.

## 6.2 Ausblick

Das übergeordnete Ziel der in dieser Arbeit vorgestellten Forschungstätigkeiten ist die Entwicklung eines optischen Batteriemanagementsystems basierend auf den Zustandsgrößen Spannung, Strom, Temperatur und Volumenausdehnung. Diese Variablen wurden als die für eine Lithiumionenbatteriezellüberwachung der gegenwärtigen Generation kritischen Parameter identifiziert, wobei in jedem Fall eine Messung sowohl mithilfe elektrischer als auch optischer Sensorik realisiert werden kann. Zwischen den verschiedenen Verfahren besteht jedoch derzeit noch ein entscheidender Unterschied im Hinblick auf den Technologiestand. Während vor allem die Spannungs- und Strommessung durch elektrische Sensoren vollständig etabliert sind, befinden sich photonische Messsysteme noch im Entwicklungsstadium; dies betrifft einerseits technische Faktoren wie Auflösungsvermögen, Störgrößenabhängigkeit oder Haltbarkeit und andererseits wirtschaftliche Aspekte wie Stückkosten oder Vermarktungsstrukturen. Nichtsdestotrotz sind optische Sensoren mit prinzipbedingten Vorzügen versehen, die zuvörderst die Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur anbelangen. Beispielsweise besteht die Möglichkeit mit sehr geringem Verkabelungsaufwand eine Vielzahl an planaren Sensorstellen zu realisieren, die zudem keine Querempfindlichkeit gegenüber elektromagnetischen Feldern und ein hohes Maß an Miniaturisierung aufweisen.

Unter diesem Hintergrund wurden Lithiumionenbatteriezellen im Pouch-Format extern auf dem Hüllenmaterial mit faseroptischen Dehnungs- und Temperatur-Bragg-Gittersensoren versehen, mit denen ein lade- und gesundheitszustandsabhängiges Signalverhalten festgestellt wurde. Davon ausgehend ist es nun, unter der Kenntnis des in Echtzeit aufgenommenen Messwerteverlaufs, die Bestrebung eine gesicherte Ladezustandsbestimmung zu demonstrieren. Zusätzlich wurden charakteristische Punkte im Dehnungsprofil einer Zelle identifiziert, anhand derer durch inkrementelle Untersuchungsmethoden im nächsten Entwicklungsschritt eine Gesundheitszustandsbestimmung erfolgen soll. Änderungen der Expansions- und Kompressionsraten der Aktivmaterialien signalisieren relevante und zumeist alterungsabhängige Vorgänge in den Kristallgittern, welche insbesondere dadurch veranschaulicht werden können, wenn die Dehnungsrate mit der Temperatur- beziehungsweise Ladungs- oder Spannungsänderung gegenübergestellt wird. Für eine praxistaugliche Zustandsmessung ist es erforderlich die Sensorik von der Zell- auf die Modulebene zu übertragen. Speziell bei einer ortsaufgelösten Feldmessung

auf den Zelloberflächen innerhalb einer Verbundverschaltung mit einer Vielzahl an benötigten Dehnungs- und Temperaturmessstellen zeigt sich das Potenzial der faseroptischen Sensorsysteme. In den realisierten modulinternen Messwerterfassungen erfolgte eine zuverlässige und reproduzierbare Bestimmung des Zellverhaltens. Es wurden jedoch vor allem an den Stellen der Temperatur-Bragg-Gitter Signalbeeinträchtigungen registriert, die in der nachfolgenden Generation konstruktiv bewältigt werden müssen.

Um eine verzögerungsfreie Beurteilung und präzise Zuordnung der elektrochemischen Reaktionen zu bewerkstelligen, besteht die Notwendigkeit zellintern anoden- und kathodenseitige Messungen sowie Untersuchungen im Elektrolyten vorzunehmen. Es wurde mithilfe optischer Anodendehnungssensoren festgestellt, dass ein gegenüber der externen Signalaufnahme geringfügig abweichendes Verlaufprofil auftritt. Dieses muss nun anhand von Kathodenmessungen verifiziert und fernerhin die Langzeitauswirkung der Zellmodifizierung auf das Aktivmaterial im lokalen Bereich um die eingebrachte Glasfaser analysiert werden. Für die Untersuchungen im Elektrolyten wurden brechungsindex-sensitive Bragg-Sensoren entwickelt, mit denen eine Messung der Leitsalzkonzentration durchführbar ist. Die bisher erzielte Sensitivität ist jedoch noch zu gering, um quereinflussfrei Zustandsänderungen bestimmen zu können. Mithilfe einer Funktionalisierung der Bragg-Gitterplätze durch Materialanlagerung und Oberflächenätzen soll künftig die Empfindlichkeit erhöht werden.

Als neben der Dehnung und Temperatur verbleibende relevante Zustandsgrößen stehen Spannung und Strom, deren optische Erfassung ein weiteres Ziel der photonischen Batterieforschung ist. Die hier vorgestellten Recherchen zur magnetooptischen Stromsensorik legen die Grundlage für ein zukünftiges mögliches Sensordesign mit hinreichender Messauflösung und wirtschaftlicher Auslegung.

Eine wesentliche Herausforderung beim Einsatz faseroptischer Sensorsysteme für Batterieanwendungen ist die Applizierbarkeit und Integrierbarkeit im industriellen Maßstab. Deshalb wurde ein Konzeptentwurf für eine polymeroptische Sensorstruktur entwickelt, dessen Realisierung Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten ist. Die Hauptkomponenten dieser Polymersensorfolie sind Ein- und Auskoppler, Polymer-Bragg-Gitter und Polymer-Zeilenwellenleitergitter. Bereits umgesetzt sind davon die beiden letztgenannten Bestandteile, deren Zusammenführung im nächsten Schritt erforderlich ist. Die Bewerkstellung eines Einkopplers war letztendlich nicht erfolgreich, da das Auflösungsvermögen der verfügbaren Prozessiermethode zu gering ist. Folglich muss im Anschluss zunächst ein andersartiges Verfahren zur Einkoppelung von Messlicht in die Sensorstruktur ausgearbeitet, realisiert und im Nachgang auf den Auskoppler übertragen werden. Daraufhin ist es die Aufgabe die fertiggestellte polymere Messfolie zu kontaktieren.

Als eine wesentliche Herausforderung hat sich der Einfluss von Störgrößen beim Vermessen von Zuständen mittels polymeroptischer Sensoren herausgestellt. Durch gezielte Experimente konnte dargestellt werden, welches Potenzial Neuronale Netzwerke für die Auswertung der Bragg-Sensoren im Hinblick auf eine Störgrößenbeseitigung verfügen. Die zukünftige Aufgabe ist es nun anwendungsspezifische Algorithmen zu kreieren, die abhängig von den Umgebungsparametern und Messwertverfügbarkeiten eine zuverlässige Zustandserfassung auf Basis der agierenden künstlichen Intelligenz ermöglichen.

Zum Abschluss wird eine Anwendungsmöglichkeit optischer Sensorsysteme als sicherheitstechnisches Merkmal am Beispiel des Einsatzes für Zweitelebensdauerbatterien aufgezeigt. Das Ziel dabei ist, auch unter der späteren Einbindung eines Neuronalen Netzes zur Schnellcharakterisierung von Alterungsvorgängen, einen sicheren Betrieb von Lithiumionenbatteriezellen bei einem gleichzeitig vollständigen Ausnutzen der Leistungsfähigkeit unter geringstmöglicher Degradation zu realisieren. Dies ist gerade zum jetzigen Technologiestand von maßgeblicher Signifikanz, da zum Erreichen höherer Kapazitäten

und geringerer Rohstoffkosten thermisch weniger stabile nickelreiche Kathodenaktivmaterialien verwendet werden. Außerdem steigt durch das anodenseitige Einbringen von Siliziumpartikeln die realisierbare Energiedichte und damit das bestehende Gefahrenpotenzial. Die Anodenbereiche mit einer Silizium-Lithium-Legierung zeigen ein exorbitantes Volumenänderungsverhalten, sodass sich einhergehend der Stellenwert der Zustandsgröße Dehnung erhöht. Die somit erforderliche vielschichtige und umfassende Messwertgenerierung soll im Endeffekt in den Berechnungsalgorithmus des Batteriemanagementsystems eingebunden und die für die Analyse konstruierten künstlichen Intelligenz nach dem Anlernen für einen speziellen Zelltyp auf andere Zellformen in unterschiedlichem Alterungszustand übertragen werden.

## Verzeichnisstruktur

### Literaturverzeichnis

- 1.01 Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) (2019): Klimaschutz in Zahlen. Fakten, Trends und Impulse deutscher Klimapolitik.
- 1.02 Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) (2016): Klimaschutzplan 2050. Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung.
- 1.03 Ethik-Kommission Sichere Energieversorgung (2011): Deutschlands Energiewende. Ein Gemeinschaftswerk für die Zukunft.
- 1.04 Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) (2019): Kommission „Wachstum, Strukturwandel und Beschäftigung“. Abschlussbericht.
- 1.05 AG Energiebilanzen e.V. (2019): Auswertungstabellen zur Energiebilanz Deutschland. Daten für die Jahre von 1990 bis 2018.
- 1.06 Die Bundesregierung (2011): Regierungsprogramm Elektromobilität.
- 1.07 Kraftfahrtbundesamt (2019): Jahresbilanz des Fahrzeugbestandes am 1. Januar 2019.
- 1.08 Handelsblatt (2018): Strengere EU-Vorgaben. So hart treffen die neuen CO2-Vorgaben BMW, Daimler und VW. Unter Mitarbeit von Lukas Bay. Online verfügbar unter <https://www.handelsblatt.com/unternehmen/industrie/strengere-eu-vorgaben-so-hart-treffen-die-neuen-co2-vorgaben-bmw-daimler-und-vw/23168328.html?ticket=ST-7918463-c9jU7q3o0MBGSoJ4s0UI-ap1>.
- 1.09 Europäische Union (2009): Verordnung (EG) Nr. 443/2009 des Europäischen Parlamentes und Rates. Festsetzung von Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO2-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen. In: *Amtsblatt der Europäischen Union*.
- 1.10 ADAC (2019): Diese Elektroautos gibt es auf dem Markt. Online verfügbar unter <https://www.adac.de/rund-ums-fahrzeug/elektromobilitaet/kaufen/elektroautos-uebersicht/>.
- 1.11 GreenGear (2020): Marktübersicht: Elektroautos (batteriebetriebene Elektrofahrzeuge). Liste der Elektroautos im Jahr 2020. Online verfügbar unter <https://www.greengear.de/vergleich-uebersicht-elektroautos-eautos/>.
- 1.12 Utopia (2020): Elektroautos 2020. Diese 25 E-Autos solltest du kennen (Übersicht). Online verfügbar unter <https://utopia.de/galerien/elektroautos-uebersicht-elektroauto-ueberblick-neuheiten-2019-2020/#2>.
- 1.13 Elektroauto-News (2020): Elektroauto Hersteller. Online verfügbar unter <https://www.elektroauto-news.net/elektroautos/>.
- 1.14 Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) (2018): Thesenzur industriellen Batteriezellfertigung in Deutschland und Europa.
- 1.15 Fraunhofer ISI (2017): Perspektiven des Wirtschaftsstandorts Deutschland in Zeiten zunehmender Elektromobilität.
- 1.16 VDMA Battery Production (2018): Roadmap Battery Production Equipment 2030.
- 1.17 Electrive.net (2019): Toyota-Panasonic-JV Primearth plant vierte China-Fabrik. Unter Mitarbeit von Sebastian Schaal. Online verfügbar unter <https://www.electrive.net/2019/08/12/toyota-panasonic-jv-primearth-plant-offenbar-vierte-china-fabrik/>.

- 1.18 MarketWatch (2019): Automotive Lithium-ion Battery Market is Thriving Worldwide. Online verfügbar unter [https://www.marketwatch.com/press-release/automotive-lithium-ion-battery-market-is-thriving-worldwide-panasonic-continental-denso-johnson-matthey-2019-12-20?mod=mw\\_quote\\_news](https://www.marketwatch.com/press-release/automotive-lithium-ion-battery-market-is-thriving-worldwide-panasonic-continental-denso-johnson-matthey-2019-12-20?mod=mw_quote_news).
- 1.19 Handelsblatt (2019): Elektromobilität. Volkswagen steigt bei Batteriezell-Partner Northvolt ein. Unter Mitarbeit von Stefan Menzel. Online verfügbar unter <https://www.handelsblatt.com/unternehmen/industrie/elektromobilitaet-volkswagen-steigt-bei-batteriezell-partner-northvolt-ein/24448562.html>.
- 1.20 Handelsblatt (2019): EU-Industriepolitik. Zweites Großprojekt für Batteriezellfertigung steht – Vier deutsche Konzerne dabei. Unter Mitarbeit von Till Hoppe Klaus Stratmann. Online verfügbar unter <https://www.handelsblatt.com/politik/deutschland/eu-industriepolitik-zweites-grossprojekt-fuer-batteriezellfertigung-steht-vier-deutsche-konzerne-dabei/24986594.html>.
- 1.21 Markt&Technik (2019): Das sind die größten Hersteller von Li-Ionen-Batterien. 1,45 TWh bis 2028. Online verfügbar unter <https://www.elektroniknet.de/markt-technik/power/das-sind-die-groessten-hersteller-von-li-ionen-batterien-162328.html>.
- 1.22 Produktion - mi connect (2017): Die 10 größten Batteriehersteller für E-Mobility. Unter Mitarbeit von Gabriel Pankow Simon Nördinger. Online verfügbar unter <https://www.produktion.de/bildegalerien/die-10-groessten-batteriehersteller-fuer-e-mobility-258.html>.
- 1.23 Statista (2018): Größte Hersteller von Lithium-Ionen-Akkus\* weltweit nach Absatz im Jahr 2017. Unter Mitarbeit von A. Breitkopf. Online verfügbar unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/490525/umfrage/ranking-zu-den-groessten-herstellern-von-lithium-inonen-akkus-weltweit/>.
- 1.24 Manager Magazin (2019): Wettlauf um "Gigafactory" für Elektroauto-Akkuzellen. Unter Mitarbeit von Wilfried Eckl-Dorna. Online verfügbar unter <https://www.manager-magazin.de/unternehmen/autoindustrie/elektroauto-wer-baut-europas-erste-batterie-gigafactory-a-1174306.html>.
- 1.25 Fraunhofer ISI (2017): Energiespeicher-Roadmap. Hochenergie-Batterien 2030+ und Perspektiven zukünftiger Batterietechnologien.
- 1.26 Nikkei Asian Review (2018): Battery wars. Japan and South Korea battle China for future of EVs. Unter Mitarbeit von Akito Tanaka, Takashi Kawakami, Yukihiro Omoto. Online verfügbar unter <https://asia.nikkei.com/Spotlight/Cover-Story/Battery-wars-Japan-and-South-Korea-battle-China-for-future-of-EVs>.
- 1.27 Financial Times (2016): Samsung SDI: run down. Tesla and Samsung sell battery innovation at very different prices. Online verfügbar unter <https://www.ft.com/content/492bf9d8-c408-11e5-b3b1-7b2481276e45>.
- 1.28 Markt&Technik (2019): Batterien für E-Autos. An der Zelle scheiden sich die Geister. Online verfügbar unter <https://www.elektroniknet.de/markt-technik/power/an-der-zelle-scheiden-sich-die-geister-169464.html>.
- 1.29 Trading Economics (2020): Cobalt. Online verfügbar unter <https://tradingeconomics.com/commodity/cobalt>.
- 1.30 Statista (2020): Worldwide mine production of cobalt from 2008 to 2019. Unter Mitarbeit von M. Garside. Online verfügbar unter <https://www.statista.com/statistics/339759/global-cobalt-mine-production/>.
- 1.31 Statista (2020): Cobalt reserves worldwide as of 2019, by country. Unter Mitarbeit von M. Garside. Online verfügbar unter <https://www.statista.com/statistics/264930/global-cobalt-reserves/>.

- 1.32 Statista (2020): Lithium mine production worldwide from 2010 to 2019. Unter Mitarbeit von M. Garside. Online verfügbar unter <https://www.statista.com/statistics/606684/world-production-of-lithium/>.
- 1.33 Statista (2020): Lithium market volume worldwide from 2015 to 2025. Unter Mitarbeit von M. Garside. Online verfügbar unter <https://www.statista.com/statistics/810931/market-volume-lithium-worldwide/>.
- 1.34 Matthias Wendl (2009): Abschätzung des künftigen Angebot-Nachfrage-Verhältnisses von Lithium vor dem Hintergrund des steigenden Verbrauchs in der Elektromobilität. Diplomarbeit. KIT, Karlsruhe. Institut für Industriebetriebslehre und Industrielle Produktion (IIP).
- 1.35 Statista (2020): Major countries in worldwide lithium mine production from 2014 to 2019. Unter Mitarbeit von M. Garside. Online verfügbar unter <https://www.statista.com/statistics/268789/countries-with-the-largest-production-output-of-lithium/>.
- 1.36 Zeit Online (2017): Lithium. Der Berg erwacht. Unter Mitarbeit von Zacharias Zacharakis. Online verfügbar unter <https://www.zeit.de/wirtschaft/2017-11/lithium-rohstoff-batterien-elektroautos-erzgebirge>.
- 1.37 Statista (2020): Average lithium carbonate price from 2010 to 2019. Unter Mitarbeit von M. Garside. Online verfügbar unter <https://www.statista.com/statistics/606350/battery-grade-lithium-carbonate-price/>.
- 1.38 Deutschlandfunk (2018): Lithium-Ionen-Akkus. Das schwierige Recycling von Elektroauto-Batterien. Unter Mitarbeit von Hellmuth Nordwig. Online verfügbar unter [https://www.deutschlandfunk.de/lithium-ionen-akkus-das-schwierige-recycling-von.676.de.html?dram:article\\_id=433028](https://www.deutschlandfunk.de/lithium-ionen-akkus-das-schwierige-recycling-von.676.de.html?dram:article_id=433028).
- 1.39 Susanne Zils (2012): Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Elektrodenstrukturen von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen. 3D und in situ. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt. Fachbereich Material- und Geowissenschaften.
- 1.40 The Government of Japan (2019): Evolving Innovation in Achieving SDGs. The Hydrogen Society Starts from Fukushima. Unter Mitarbeit von Tomodachi. Online verfügbar unter <https://www.japan.go.jp/tomodachi/2019/autumn2019/fukushima.html>.
- 1.41 ADAC (2019): Test Toyota Mirai. Wasserstoff an Bord. Online verfügbar unter <https://www.adac.de/der-adac/motorwelt/reportagen-berichte/auto-innovation/brennstoffzellenauto-toyota-mirai/>.
- 1.42 Auto Motor Sport (2018): Honda Clarity Fuel Cell. Die teure Alternative zum reinen E-Antrieb. Online verfügbar unter <https://www.auto-motor-und-sport.de/test/honda-clarity-fuel-cell-test/>.
- 1.43 ADAC (2019): Test Hyundai Nexi. Elektro-SUV mit Brennstoffzelle. Online verfügbar unter <https://www.adac.de/rund-ums-fahrzeug/autokatalog/marken-modelle/hyundai/hyundai-nexo/>.
- 1.44 ADAC (2019): Mercedes GLC F-Cell. Elektroauto mit Brennstoffzelle. Online verfügbar unter <https://www.adac.de/rund-ums-fahrzeug/autokatalog/marken-modelle/mercedes/mercedes-glc-fuel-cell/>.
- 1.45 Kurzweil, Peter; Dietlmeier, Otto (2018): Elektrochemische Speicher. Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Rahmenbedingungen. 2., aktualisierte und erweiterte Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-21829-4>.



- 1.46 Bundesministeriums für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI) (2016): Regierungsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie 2016-2026 – von der Marktvorbereitung zu wettbewerbsfähigen Produkten. Fortsetzung des Nationalen Innovationsprogramms Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie 2006-2016.
  - 1.47 Kashyap, Raman (2010): Fiber Bragg gratings. 2nd ed. London: Academic (Optics and photonics). Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10391721>.
  - 1.48 Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) (2018): 7. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung. Innovationen für die Energiewende.
- 
- 2.01 Atkins, Peter W.; Jones, Loretta (2006): Chemie - einfach alles. Zweite, vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Hg. v. Rüdiger Faust. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Online verfügbar unter [http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=2831293&prov=M&dok\\_var=1&dok\\_ext=htm](http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=2831293&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm).
  - 2.02 Placke, Tobias; Kloepsch, Richard; Dühnen, Simon; Winter, Martin (2017): Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density. In: *J Solid State Electrochem* 21 (7), S. 1939–1964. DOI: 10.1007/s10008-017-3610-7.
  - 2.03 Pavlov, Detchko (2017): Lead-acid batteries. Science and technology: a handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product. Amsterdam: Elsevier. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444595522>.
  - 2.04 Georg Lieser (2015): Synthese und Charakterisierung von Lithiummetallfluoriden als positive Elektrodenmaterialien für Lithiumionenbatterien. Dissertation. KIT, Karlsruhe. Fakultät für Maschinenbau.
  - 2.05 Alcántara, R. (1998): Changes in Structure and Cathode Performance with Composition and Preparation Temperature of Lithium Cobalt Nickel Oxide. In: *J. Electrochem. Soc.* 145 (3), S. 730. DOI: 10.1149/1.1838338.
  - 2.06 Ritchie, A. G. (2001): Recent developments and future prospects for lithium rechargeable batteries. In: *Journal of Power Sources* 96 (1), S. 1–4. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00673-X.
  - 2.07 Huynh, Phan-Lam: Beitrag zur Bewertung des Gesundheitszustands von Traktionsbatterien in Elektrofahrzeugen. Dissertation. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-16562-8>.
  - 2.08 Fu, Rujian; Xiao, Meng; Choe, Song-Yul (2013): Modeling, validation and analysis of mechanical stress generation and dimension changes of a pouch type high power Li-ion battery. In: *Journal of Power Sources* 224, S. 211–224. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.096.
  - 2.09 Yvonne Krämer (2017): Experimentelle Untersuchungen von Alterungsmechanismen in großformatigen Lithium-Ionen Zellen. Dissertation. Universität Ulm, Ulm. Fachbereich Chemie.
  - 2.10 Mukhopadhyay, Amartya; Sheldon, Brian W. (2014): Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries. In: *Progress in Materials Science* 63, S. 58–116. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.02.001.
  - 2.11 Alexander Johannes Warnecke (2017): Degradation Mechanisms in NMC-Based Lithium-Ion Batteries. Dissertation. RWTH Aachen, Aachen. Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik.
  - 2.12 Bernhard Rieger (2017): Methodik zur Simulation des mechanischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen. Dissertation. Technische Universität München, München. Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik.

- 2.13 Korthauer, Reiner (Hg.) (2013): Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Berlin, Heidelberg, s.l.: Springer Berlin Heidelberg. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2>.
- 2.14 Fahlbusch, Eckhard (Hg.) (2015): Batterien als Energiespeicher. Beispiele, Strategien, Lösungen. 1. Auflage. Berlin, Wien, Zürich: Beuth Verlag GmbH (Beuth Wissen). Online verfügbar unter <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=2082116>.
- 2.15 Peter Keil (2017): Aging of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles. Dissertation. Technische Universität München, München. Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik.
- 2.16 Orman, H. J.; Wiseman, P. J. (1984): Cobalt(III) lithium oxide,  $\text{CoLiO}_2$ : structure refinement by powder neutron diffraction. In: *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* 40 (1), S. 12–14. DOI: 10.1107/S0108270184002833.
- 2.17 Stefan Laubach (2008): Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Elektronenstruktur der Interkalationsverbindungen  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ . Dissertation. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt. Fachbereich Chemie.
- 2.18 Laubach, Sonja; Laubach, Stefan; Schmidt, Peter C.; Ensling, David; Schmid, Stefan; Jaegermann, Wolfram et al. (2009): Changes in the crystal and electronic structure of  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$  upon Li intercalation and de-intercalation. In: *Physical chemistry chemical physics: PCCP* 11 (17), S. 3278–3289. DOI: 10.1039/B901200A.
- 2.19 Li, W.; Reimers, J.; Dahn, J. (1993): In situ x-ray diffraction and electrochemical studies of  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ . In: *Solid State Ionics* 67 (1-2), S. 123–130. DOI: 10.1016/0167-2738(93)90317-V.
- 2.20 Ceder, Gerbrand; van der Ven, Anton (1999): Phase diagrams of lithium transition metal oxides: investigations from first principles. In: *Electrochimica Acta* 45 (1-2), S. 131–150. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00199-1.
- 2.21 Zhumabay Bakenov, Izumi Taniguchi (2012): Lithium-ion batteries. Advanced materials and technologies. Boca Raton, FL: CRC Press (Green chemistry and chemical engineering). Online verfügbar unter <http://proquest.tech.safaribooksonline.de/9781439841297>.
- 2.22 Yuan, Xianxia (2016): Lithium-Ion Batteries: CRC Press.
- 2.23 Yoshio, Masaki (2009): Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies. New York, NY: Springer-Verlag New York. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4>.
- 2.24 Gaune-Escard, Marcelle (2002): Molten Salts. From Fundamentals to Applications. Dordrecht: Springer Netherlands. Online verfügbar unter <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=3565859>.
- 2.25 Laubach, Sonja; Laubach, Stefan; Schmidt, P. C.; Gröting, Melanie; Albe, Karsten; Jaegermann, Wolfram; Wolf, Walter (2009): Structure, Electronic Structure and Defect Formation Energies of  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  as a Function of  $x$  ( $0 < x < 1$ ) and  $y$  ( $y = 0, 0.5, 1$ ). In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 223 (10-11), S. 1327–1340. DOI: 10.1524/zpch.2009.6082.
- 2.26 Fey, G.T.K.; Dahn, J. R.; Zhang, M. J.; Li, W. (1997): The effects of the stoichiometry and synthesis temperature on the preparation of the inverse spinel  $\text{LiNiVO}_4$  and its performance as a new high voltage cathode material. In: *Journal of Power Sources* 68 (2), S. 549–552. DOI: 10.1016/S0378-7753(96)02632-8.
- 2.27 Li; Reimers; Dahn (1992): Crystal structure of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  and a lattice-gas model for the order-disorder transition. In: *Physical review. B, Condensed matter* 46 (6), S. 3236–3246. DOI: 10.1103/physrevb.46.3236.
- 2.28 Ohzuku, Tsutomu (1993): Electrochemistry and Structural Chemistry of  $\text{LiNiO}_2$  (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. In: *J. Electrochem. Soc.* 140 (7), S. 1862. DOI: 10.1149/1.2220730.

- 2.29 Kalyani, P.; Kalaiselvi, N. (2005): Various aspects of LiNiO<sub>2</sub> chemistry: A review. In: *J. Electrochem. Soc.* 6 (6), S. 689–703. DOI: 10.1016/j.stam.2005.06.001.
- 2.30 Kalyani, P.; Kalaiselvi, N.; Renganathan, N. G.; Raghavan, M. (2003): Evaluation of suitable methods to synthesize battery active LiNiO<sub>2</sub>. In: *Ionics* 9 (5-6), S. 417–427. DOI: 10.1007/BF02376595.
- 2.31 Thi Thanh Dung Nguyen (2016): Synthese und Charakterisierung von Lithium-Übergangsmetall-Phosphat/Kohlenstoff-Komposit-Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt. Fachbereich Material- und Geowissenschaften.
- 2.32 Ketterer, B.; Karl, U.; Möst, D.; Ulrich, S. (2010): Lithium-Ionen-Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotential in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen. Lithium-ion batteries: state of the art and application potential in hybrid-, plug-in hybrid- and electric vehicles.
- 2.33 Choi, Young-Min; Pyun, Su-Il; Bae, Joon-Sung; Moon, Seong-In (1995): Effects of lithium content on the electrochemical lithium intercalation reaction into LiNiO<sub>2</sub> and LiCoO<sub>2</sub> electrodes. In: *Journal of Power Sources* 56 (1), S. 25–30. DOI: 10.1016/0378-7753(95)80004-Z.
- 2.34 Patey, T. J.; Büchel, R.; Ng, S. H.; Krumeich, F.; Pratsinis, S. E.; Novák, P. (2009): Flame co-synthesis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and carbon nanocomposites for high power batteries. In: *Journal of Power Sources* 189 (1), S. 149–154. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.002.
- 2.35 Fleck, Michael; Federmann, Holger; Pogorelov, Evgeny (2018): Phase-field modeling of Li-insertion kinetics in single LiFePO<sub>4</sub>-nano-particles for rechargeable Li-ion battery application. In: *Computational Materials Science* 153, S. 288–296. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.06.049.
- 2.36 Li, J.; Yao, W.; Martin, S.; Vaknin, D. (2008): Lithium ion conductivity in single crystal LiFePO<sub>4</sub>. In: *Solid State Ionics* 179 (35-36), S. 2016–2019. DOI: 10.1016/j.ssi.2008.06.028.
- 2.37 M. Wohlfahrt-Mehrens (2007): Materialien für zukünftige Lithium-Ionen-Batterien – Entwicklungen und Perspektiven. IMF Seminar. Forschungszentrum Karlsruhe, 2007.
- 2.38 Koyama, Yukinori; Makimura, Yoshinari; Tanaka, Isao; Adachi, Hirohiko; Ohzuku, Tsutomu (2004): Systematic Research on Insertion Materials Based on Superlattice Models in a Phase Triangle of LiCoO<sub>2</sub>-LiNiO<sub>2</sub>-LiMnO<sub>2</sub>. In: *Journal of Power Sources* 151 (9), A1499. DOI: 10.1149/1.1783908.
- 2.39 Park, Myounggu; Zhang, Xiangchun; Chung, Myoungdo; Less, Gregory B.; Sastry, Ann Marie (2010): A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 195 (24), S. 7904–7929. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.060.
- 2.40 Manthiram, Arumugam (2017): An Outlook on Lithium Ion Battery Technology. In: *ACS central science* 3 (10), S. 1063–1069. DOI: 10.1021/acscentsci.7b00288.
- 2.41 Longo, Roberto C.; Kong, Fantai; Liang, Chaoping; Yeon, Dong-Hee; Yoon, Jaegu; Park, Jin-Hwan et al. (2016): Transition Metal Ordering Optimization for High-Reversible Capacity Positive Electrode Materials in the Li–Ni–Co–Mn Pseudoquaternary System. In: *J. Phys. Chem. C* 120 (16), S. 8540–8549. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b02240.
- 2.42 Wang, J. M.; Hu, J. P.; Ouyang, C. Y.; Shi, S. Q.; Lei, M. S. (2011): Cobalt suppressed Jahn–Teller effect in for lithium ion batteries. In: *Solid State Communications* 151 (3), S. 234–237. DOI: 10.1016/j.ssc.2010.11.024.
- 2.43 Kim, Kwang Man; Kim, Jin-Chul; Park, Nam-Gyu; Ryu, Kwang Sun; Chang, Soon Ho (2003): Capacity and cycle performance of a lithium-ion polymer battery using commercially available LiNiCoO<sub>2</sub>. In: *Journal of Power Sources* 123 (1), S. 69–74. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00512-3.
- 2.44 Kristian Mathis Nikolowski (2007): In situ Strukturuntersuchungen an Li(Ni,Co)O<sub>2</sub> als Kathodenmaterial für Lithiumionenbatterien. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt. Fachbereich Material- und Geowissenschaften.

- 2.45 Chen, C. H.; Liu, J.; Stoll, M. E.; Henriksen, G.; Vissers, D. R.; Amine, K. (2004): Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 128 (2), S. 278–285. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.10.009.
- 2.46 Kasnatscheew, Johannes; Evertz, Marco; Streipert, Benjamin; Wagner, Ralf; Nowak, Sascha; Cekic Laskovic, Isidora; Winter, Martin (2017): Changing Established Belief on Capacity Fade Mechanisms: Thorough Investigation of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (NCM111) under High Voltage Conditions. In: *J. Phys. Chem. C* 121 (3), S. 1521–1529. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11746.
- 2.47 Lu, Chung-Hsin; Lin, Yu-Kai (2009): Microemulsion preparation and electrochemical characteristics of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> powders. In: *Journal of Power Sources* 189 (1), S. 40–44. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.036.
- 2.48 Croy, Jason R.; Kim, Donghan; Balasubramanian, Mahalingam; Gallagher, Kevin; Kang, Sun-Ho; Thackeray, Michael M. (2012): Countering the Voltage Decay in High Capacity xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>•(1-x)LiMO<sub>2</sub> Electrodes (M=Mn, Ni, Co) for Li<sup>+</sup>-Ion Batteries. In: *J. Electrochem. Soc.* 159 (6), A781-A790. DOI: 10.1149/2.080206jes.
- 2.49 Lebens-Higgins, Zachary W.; Halat, David M.; Faenza, Nicholas V.; Wahila, Matthew J.; Mascheck, Manfred; Wiell, Tomas et al. (2019): Surface Chemistry Dependence on Aluminum Doping in Ni-rich LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>-yAl<sub>y</sub>O<sub>2</sub> Cathodes. In: *Scientific reports* 9 (1), S. 17720. DOI: 10.1038/s41598-019-53932-6.
- 2.50 Kalyani, P.; Kalaiselvi, N.; Renganathan, N. G.; Raghavan, M. (2004): Studies on LiNi<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>-xCoxO<sub>2</sub> solid solutions as alternative cathode materials for lithium batteries. In: *Materials Research Bulletin* 39 (1), S. 41–54. DOI: 10.1016/j.materresbull.2003.09.021.
- 2.51 Madhavi, S.; Subba Rao, G.V.; Chowdari, B.V.R.; Li, S.F.Y (2001): Effect of aluminium doping on cathodic behaviour of LiNi<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>. In: *Journal of Power Sources* 93 (1-2), S. 156–162. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00559-0.
- 2.52 Ragavendran, K.; Vasudevan, D.; Veluchamy, A.; Emmanuel, Bosco (2004): Computation of Madelung Energies for Ionic Crystals of Variable Stoichiometries and Mixed Valencies and Their Application in Lithium-Ion Battery Voltage Modeling. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (43), S. 16899–16903. DOI: 10.1021/jp047174d.
- 2.53 Navrotsky, Alexandra (1994): Physics and chemistry of earth materials. 6th ed. Cambridge: Cambridge University Press (Cambridge topics in mineral physics and chemistry, 6).
- 2.54 Simon Theil (2016): Elektrolytalterung in Lithium-Ionen-Batterien. Dissertation. Universität Ulm, Ulm. Fakultät für Naturwissenschaften.
- 2.55 Aurbach, Doron; Markovsky, Boris; Salitra, Gregory; Markevich, Elena; Talyossef, Yossi; Koltypin, Maxim et al. (2007): Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 165 (2), S. 491–499. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.025.
- 2.56 Peled, E.; Menkin, S. (2017): Review—SEI: Past, Present and Future. In: *J. Electrochem. Soc.* 164 (7), A1703-A1719. DOI: 10.1149/2.1441707jes.
- 2.57 Feng, J. K.; Ai, X. P.; Cao, Y. L.; Yang, H. X. (2007): A highly soluble dimethoxybenzene derivative as a redox shuttle for overcharge protection of secondary lithium batteries. In: *Electrochemistry Communications* 9 (1), S. 25–30. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.08.033.
- 2.58 Clemens Wall (2014): Mangan- Nickel- und Cobaltverbindungen als Konversionselektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt. Fachbereich Material- und Geowissenschaft.

- 2.59 Zhang, Xueyuan; Winget, Bryon; Doeff, Marca; Evans, James W.; Devine, Thomas M. (2005): Corrosion of Aluminum Current Collectors in Lithium-Ion Batteries with Electrolytes Containing LiPF<sub>6</sub>. In: *Journal of Power Sources* 152 (11), B448. DOI: 10.1149/1.2041867.
- 2.60 Vetter, J.; Novák, P.; Wagner, M. R.; Veit, C.; Möller, K.-C.; Besenhard, J. O. et al. (2005): Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 147 (1-2), S. 269–281. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- 2.61 Verma, Pallavi; Maire, Pascal; Novák, Petr (2010): A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. In: *Electrochimica Acta* 55 (22), S. 6332–6341. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- 2.62 Agubra, Victor; Fergus, Jeffrey (2013): Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 6 (4), S. 1310–1325. DOI: 10.3390/ma6041310.
- 2.63 Lisbona, Diego; Snee, Timothy (2011): A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries. In: *Process Safety and Environmental Protection* 89 (6), S. 434–442. DOI: 10.1016/j.psep.2011.06.022.
- 2.64 Braithwaite, Jeffrey W. (1999): Corrosion of Lithium-Ion Battery Current Collectors. In: *J. Electrochem. Soc.* 146 (2), S. 448. DOI: 10.1149/1.1391627.
- 2.65 Ramdon, Sanjay; Bhushan, Bharat (2012): High resolution morphology and electrical characterization of aged Li-ion battery cathode. In: *Journal of colloid and interface science* 380 (1), S. 187–191. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.05.026.
- 2.66 Bourlot, Sandrine; Blanchard, Philippe; Robert, Stéphanie (2011): Investigation of aging mechanisms of high power Li-ion cells used for hybrid electric vehicles. In: *Journal of Power Sources* 196 (16), S. 6841–6846. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.103.
- 2.67 Dubarry, Matthieu; Liaw, Bor Yann (2009): Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO<sub>4</sub> cell. In: *Journal of Power Sources* 194 (1), S. 541–549. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.05.036.
- 2.68 Kawamura, Tetsuya; Okada, Shigeto; Yamaki, Jun'ichi (2006): Decomposition reaction of LiPF<sub>6</sub>-based electrolytes for lithium ion cells. In: *Journal of Power Sources* 156 (2), S. 547–554. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.084.
- 2.69 Li, Jia; Zhang, Jian; Zhang, Xigui; Yang, Chuangzheng; Xu, Naixin; Xia, Baojia (2010): Study of the storage performance of a Li-ion cell at elevated temperature. In: *Electrochimica Acta* 55 (3), S. 927–934. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.09.077.
- 2.70 Wang, Aiping; Kadam, Sanket; Li, Hong; Shi, Siqi; Qi, Yue (2018): Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries. In: *npj Comput Mater* 4 (1), S. 359. DOI: 10.1038/s41524-018-0064-0.
- 2.71 Pinson, Matthew B.; Bazant, Martin Z. (2013): Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction. In: *J. Electrochem. Soc.* 160 (2), A243-A250. DOI: 10.1149/2.044302jes.
- 2.72 Broussely, M.; Biensan, Ph.; Bonhomme, F.; Blanchard, Ph.; Herreyre, S.; Nechev, K.; Staniewicz, R. J. (2005): Main aging mechanisms in Li ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 146 (1-2), S. 90–96. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.172.
- 2.73 Zhang, Sheng Shui (2007): A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 164 (1), S. 351–364. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065.
- 2.74 Oh, Jeonghun; Jin, Dahee; Kim, Kyuman; Song, Danoh; Lee, Yong Min; Ryou, Myung-Hyun (2017): Improving the Cycling Performance of Lithium-Ion Battery Si/Graphite Anodes Using a Soluble Polyimide Binder. In: *ACS omega* 2 (11), S. 8438–8444. DOI: 10.1021/acsomega.7b01365.

- 2.75 2018: IEC 62660-1:2018. Secondary lithium-ion cells for the propulsion of electric road vehicles – Part 1: Performance testing, VDE Verlag.
- 2.76 Schlasza, Christian; Ostertag, Peter; Chrenko, Daniela; Kriesten, Reiner; Bouquain, David: Review on the aging mechanisms in Li-ion batteries for electric vehicles based on the FMEA method. In: 2014 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC). 2014 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC). Dearborn, MI, 15.06.2014 - 18.06.2014: IEEE, S. 1–6.
- 2.77 Lepiorz, Matthias: Betriebsbedingte Alterung von Lithium-Ionen-Batterien in stationären und mobilen Anwendungen. Dissertation. Verlag Dr. Hut.
- 2.78 Jan Philipp Schmidt (2013): Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen. Dissertation. KIT, Karlsruhe. Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik.
- 2.79 Collin, Ryan; Miao, Yu; Yokochi, Alex; Enjeti, Prasad; Jouanne, Annette von (2019): Advanced Electric Vehicle Fast-Charging Technologies. In: *Energies* 12 (10), S. 1839. DOI: 10.3390/en12101839.
- 2.80 Ogata, K.; Jeon, S.; Ko, D-S; Jung, I. S.; Kim, J. H.; Ito, K. et al. (2018): Evolving affinity between Coulombic reversibility and hysteretic phase transformations in nano-structured silicon-based lithium-ion batteries. In: *Nature communications* 9 (1), S. 479. DOI: 10.1038/s41467-018-02824-w.
- 2.81 Dominik Johann Moosbauer (2010): Elektrochemische Charakterisierung von Elektrolyten und Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien. Dissertation. Universität Regensburg, Regensburg. Fakultät für Chemie und Pharmazie.
- 2.82 Agubra, Victor A.; Fergus, Jeffrey W.; Fu, Rujian; Choe, Song-Yul (2014): Analysis of effects of the state of charge on the formation and growth of the deposit layer on graphite electrode of pouch type lithium ion polymer batteries. In: *Journal of Power Sources* 270, S. 213–220. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.126.
- 2.83 Peled, E.; Bar Tow, D.; Merson, A.; Gladkikh, A.; Burstein, L.; Golodnitsky, D. (2001): Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG-TOF SIMS and XPS studies. In: *Journal of Power Sources* 97-98, S. 52–57. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00505-5.
- 2.84 Ravdel, Boris; Abraham, K.M; Gitzendanner, Robert; DiCarlo, Joseph; Lucht, Brett; Campion, Chris (2003): Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes. In: *Journal of Power Sources* 119-121, S. 805–810. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00257-X.
- 2.85 Xu, Kang; Zhuang, Guorong V.; Allen, Jan L.; Lee, Unchul; Zhang, Sheng S.; Ross, Philip N.; Jow, T. Richard (2006): Syntheses and characterization of lithium alkyl mono- and dicarbonates as components of surface films in Li-ion batteries. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (15), S. 7708–7719. DOI: 10.1021/jp0601522.
- 2.86 Shen, Pei Kang; Wang, Chao-Yang; Jiang, San Ping; Sun, Xueliang; Zhang, Jiujun (Hg.) (2018): Electrochemical energy. Advanced materials and technologies. CRC Press (Electrochemical energy storage and conversion).
- 2.87 Shafigullin, L. N.; Romanova, N. V.; Gumerov, I. F.; Gabrakhmanov, A. T.; Sarimov, D. R. (2018): Thermal properties of polypropylene and polyethylene blends (PP/LDPE). In: *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 412, S. 12070. DOI: 10.1088/1757-899X/412/1/012070.
- 2.88 Maleki, Hossein; Deng, Guoping; Kerzhner-Haller, Inna; Anani, Anaba; Howard, Jason N. (2000): Thermal Stability Studies of Binder Materials in Anodes for Lithium-Ion Batteries. In: *J. Electrochem. Soc.* 147 (12), S. 4470. DOI: 10.1149/1.1394088.
- 2.89 McDowell, Matthew T.; Xia, Shuman; Zhu, Ting (2016): The mechanics of large-volume-change transformations in high-capacity battery materials. In: *Extreme Mechanics Letters* 9, S. 480–494. DOI: 10.1016/j.eml.2016.03.004.



- 2.90 Inoue, Masahiro; Tada, Yasunori; Suganuma, Katsuaki; Ishiguro, Hiroshi (2007): Thermal stability of poly(vinylidene fluoride) films pre-annealed at various temperatures. In: *Polymer Degradation and Stability* 92 (10), S. 1833–1840. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.07.003.
- 2.91 Borghini, M. C.; Mastragostino, M.; Zanelli, A. (1996): Reliability of lithium batteries with cross-linked polymer electrolytes. In: *Electrochimica Acta* 41 (15), S. 2369–2373. DOI: 10.1016/0013-4686(96)00014-X.
- 2.92 Eftekhari, Ali (Hg.) (2019): Future lithium-ion batteries. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- 2.93 Hochgatterer, N. S.; Schweiger, M. R.; Koller, S.; Raimann, P. R.; Wöhrle, T.; Wurm, C.; Winter, M. (2008): Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability. In: *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 (5), A76. DOI: 10.1149/1.2888173.
- 2.94 Hassoun, Jusef; Derrien, Gaelle; Panero, Stefania; Scrosati, Bruno (2008): A Nanostructured Sn-C Composite Lithium Battery Electrode with Unique Stability and High Electrochemical Performance. In: *Adv. Mater.* 20 (16), S. 3169–3175. DOI: 10.1002/adma.200702928.
- 2.95 Cho, Jaephil; Kim, Young-Woon; Kim, Byoungsoo; Lee, Joon-Gon; Park, Byungwoo (2003): A breakthrough in the safety of lithium secondary batteries by coating the cathode material with AlPO<sub>4</sub> nanoparticles. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 42 (14), S. 1618–1621. DOI: 10.1002/anie.200250452.
- 2.96 Liao, Da-qian; Xia, Chao-yang; Xi, Xiao-ming; Zhou, Chun-xian; Xiao, Ke-song; Chen, Xiao-qing; Qin, Shi-biao (2016): Li-Rich Layered Cathode Material Li<sub>0.157</sub>Ni<sub>0.138</sub>Co<sub>0.134</sub>Mn<sub>0.571</sub>O<sub>2</sub> Synthesized with Solid-State Coordination Method. In: *Journal of Elec Materi* 45 (6), S. 2981–2986. DOI: 10.1007/s11664-016-4385-9.
- 2.97 Maurer, Christian; Commerell, Walter; Hintennach, Andreas; Jossen, Andreas (2018): Capacity Recovery Effect in Lithium Sulfur Batteries for Electric Vehicles. In: *WEVJ* 9 (2), S. 34. DOI: 10.3390/wevj9020034.
- 2.98 Krause, Andreas; Dörfler, Susanne; Piwko, Markus; Wissner, Florian M.; Jaumann, Tony; Ahrens, Eike et al. (2016): High Area Capacity Lithium-Sulfur Full-cell Battery with Prelithiated Silicon Nanowire-Carbon Anodes for Long Cycling Stability. In: *Scientific reports* 6, S. 27982. DOI: 10.1038/srep27982.
- 2.99 MarketWatch (2019): 2019-2025 Global Lithium-sulfur Battery Market Share According to | Key players, Product types, Application, Focused Regions, Forecast - 2025. Unter Mitarbeit von Ajay More. Online verfügbar unter <https://www.marketwatch.com/press-release/2019-2025-global-lithium-sulfur-battery-market-share-according-to-key-players-product-types-application-focused-regions-forecast---2025-2019-03-26>.
- 2.100 Kwabi, D. G.; Ortiz-Vitoriano, N.; Freunberger, S. A.; Chen, Y.; Imanishi, N.; Bruce, P. G.; Shao-Horn, Y. (2014): Materials challenges in rechargeable lithium-air batteries. In: *MRS Bull.* 39 (5), S. 443–452. DOI: 10.1557/mrs.2014.87.
- 2.101 Imanishi, N.; Yamamoto, O. (2019): Perspectives and challenges of rechargeable lithium–air batteries. In: *Materials Today Advances* 4, S. 100031. DOI: 10.1016/j.mtadv.2019.100031.
- 2.102 Beattie, S. D.; Manolescu, D. M.; Blair, S. L. (2009): High-Capacity Lithium–Air Cathodes. In: *Journal of Power Sources* 156 (1), A44. DOI: 10.1149/1.3005989.
- 2.103 Lee, Dong Jin; Lee, Hongkyung; Song, Jongchan; Ryou, Myung-Hyun; Lee, Yong Min; Kim, Hee-Tak; Park, Jung-Ki (2014): Composite protective layer for Li metal anode in high-performance lithium–oxygen batteries. In: *Electrochemistry Communications* 40, S. 45–48. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.12.022.

- 3.01 ADAC (2019): VW ID.3. So kommt das neue Volks-Elektroauto. Unter Mitarbeit von Jochen Wierler. Online verfügbar unter <https://www.adac.de/rund-ums-fahrzeug/autokatalog/marken-modelle/vw/vw-id-3/>.
- 3.02 Rieger, B.; Schlueter, S.; Erhard, S. V.; Schmalz, J.; Reinhart, G.; Jossen, A. (2016): Multi-scale investigation of thickness changes in a commercial pouch type lithium-ion battery. In: *Journal of Energy Storage* 6, S. 213–221. DOI: 10.1016/j.est.2016.01.006.
- 3.03 Bauer, Marius; Rieger, Bernhard; Schindler, Stefan; Keil, Peter; Wachtler, Mario; Danzer, Michael A.; Jossen, Andreas (2017): Multi-phase formation induced by kinetic limitations in graphite-based lithium-ion cells: Analyzing the effects on dilation and voltage response. In: *Journal of Energy Storage* 10, S. 1–10. DOI: 10.1016/j.est.2016.11.006.
- 3.04 Rieger, Bernhard; Erhard, Simon V.; Rumpf, Katharina; Jossen, Andreas (2016): A New Method to Model the Thickness Change of a Commercial Pouch Cell during Discharge. In: *J. Electrochem. Soc.* 163 (8), A1566-A1575. DOI: 10.1149/2.0441608jes.
- 3.05 Reinhold Koch (2017): On-line Electrochemical Impedance Spectroscopy for Lithium-Ion Battery Systems. Dissertation. Technische Universität München, München. Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik.
- 3.06 Jiang, Jiuchun (2015): Fundamentals and applications of lithium-ion batteries in electric drive vehicles. Singapore: John Wiley & Sons Inc. Online verfügbar unter <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&AN=959797>.
- 3.07 Bloom, Ira; Jansen, Andrew N.; Abraham, Daniel P.; Knuth, Jamie; Jones, Scott A.; Battaglia, Vincent S.; Henriksen, Gary L. (2005): Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells. In: *Journal of Power Sources* 139 (1-2), S. 295–303. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.07.021.
- 3.08 Keil, Peter; Jossen, Andreas (2017): Calendar Aging of NCA Lithium-Ion Batteries Investigated by Differential Voltage Analysis and Coulomb Tracking. In: *J. Electrochem. Soc.* 164 (1), A6066-A6074. DOI: 10.1149/2.0091701jes.
- 3.09 Takano, K.; Saito, Y.; Kanari, K.; Nozaki, K.; Kato, K.; Negishi, A.; Kato, T. (2002): Entropy change in lithium ion cells on charge and discharge. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (3), S. 251–258. DOI: 10.1023/A:1015547504167.
- 3.10 Zhang, Ningxin; Tang, Huaqiong (2012): Dissecting anode swelling in commercial lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 218, S. 52–55. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.071.
- 3.11 Sturm, Johannes; Spingler, F. B.; Rieger, B.; Rheinfeld, A.; Jossen, Andreas (2017): Non-Destructive Detection of Local Aging in Lithium-Ion Pouch Cells by Multi-Directional Laser Scanning. In: *J. Electrochem. Soc.* 164 (7), A1342-A1351. DOI: 10.1149/2.0161707jes.
- 3.12 Barai, Anup; Tangirala, Ravichandra; Uddin, Kotub; Chevalier, Julie; Guo, Yue; McGordon, Andrew; Jennings, Paul (2017): The effect of external compressive loads on the cycle lifetime of lithium-ion pouch cells. In: *Journal of Energy Storage* 13, S. 211–219. DOI: 10.1016/j.est.2017.07.021.
- 3.13 Rieger, B.; Schuster, S. F.; Erhard, S. V.; Osswald, P. J.; Rheinfeld, A.; Willmann, C.; Jossen, A. (2016): Multi-directional laser scanning as innovative method to detect local cell damage during fast charging of lithium-ion cells. In: *Journal of Energy Storage* 8, S. 1–5. DOI: 10.1016/j.est.2016.09.002.
- 3.14 Christian Waltermann (2016): Femtosekundenlaser-basierte Erzeugung multifunktionaler Brechzahlindex-Strukturen in Einmoden-Glasfasern. Dissertation. TU Clausthal, Clausthal. Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften.
- 3.15 Engelbrecht, Rainer (2014): Nichtlineare Faseroptik. Grundlagen und Anwendungsbeispiele. Berlin: Springer Vieweg. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-40968-4>.

- 3.16 Othonos, Andreas; Kalli, Kyriacos (1999): Fiber Bragg gratings. Fundamentals and applications in telecommunications and sensing. Boston, Mass.: Artech House (Artech House optoelectronics library).
- 3.17 Jörg Burgmeier (2013): Erzeugung periodischer Brechzahlmodulationen in Glasfasern mit Femtosekundenlaserpuls und deren Anwendung. Dissertation. TU Clausthal, Clausthal. Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften.
- 3.18 Takahashi, H.; Suzuki, S.; Kato, K.; Nishi, I. (1990): Arrayed-waveguide grating for wavelength division multi/demultiplexer with nanometre resolution. In: *Electron. Lett.* 26 (2), S. 87. DOI: 10.1049/el:19900058.
- 3.19 Su, Hui; Huang, Xu Guang (2007): A novel fiber Bragg grating interrogating sensor system based on AWG demultiplexing. In: *Optics Communications* 275 (1), S. 196–200. DOI: 10.1016/j.optcom.2007.02.063.
- 3.20 Jan Christian Koch (2016): Faser-Bragg-Gitter-Sensoren und deren Einsatz zur Drahtseilüberwachung. Dissertation. TU Clausthal, Clausthal. Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften.
- 3.21 Sano, Y.; Yoshino, T. (2003): Fast optical wavelength interrogator employing arrayed waveguide grating for distributed fiber bragg grating sensors. In: *J. Lightwave Technol.* 21 (1), S. 132–139. DOI: 10.1109/JLT.2003.808620.
- 3.22 Willer, U.; Köhring, M.; Mordmüller, M.; Schade, W. (2015): Photoacoustic sensing with micro-tuning forks. In: Mark A. Druy, Richard A. Crocombe und David P. Bannon (Hg.): Next-Generation Spectroscopic Technologies VIII. SPIE Sensing Technology + Applications. Baltimore, Maryland, United States, Monday 20 April 2015: SPIE (SPIE Proceedings), 94820B.
- 3.23 El-Bawab, Tarek S. (2006): Optical Switching. 1. Aufl. s.l.: Springer-Verlag. Online verfügbar unter <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=337327>.
- 3.24 Bohm, Joachim; Wilke, Klaus-Thomas (Hg.): Kristallzüchtung. 1. Aufl.
- 3.25 Demtröder, Wolfgang (2008): Experimentalphysik 1. Mechanik und Wärme. 5., neu bearb. und aktualisierte Aufl. Berlin: Springer-Verlag (Springer-Lehrbuch). Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10252392>.
- 3.26 Wilken, Susanne; Treskow, Marcel; Scheers, Johan; Johansson, Patrik; Jacobsson, Per (2013): Initial stages of thermal decomposition of LiPF<sub>6</sub>-based lithium ion battery electrolytes by detailed Raman and NMR spectroscopy. In: *RSC Adv.* 3 (37), S. 16359. DOI: 10.1039/C3RA42611D.
- 3.27 Terborg, Lydia; Weber, Sascha; Blaske, Franziska; Passerini, Stefano; Winter, Martin; Karst, Uwe; Nowak, Sascha (2013): Investigation of thermal aging and hydrolysis mechanisms in commercial lithium ion battery electrolyte. In: *Journal of Power Sources* 242, S. 832–837. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.125.
- 3.28 Terborg, Lydia; Weber, Sascha; Passerini, Stefano; Winter, Martin; Karst, Uwe; Nowak, Sascha (2014): Development of gas chromatographic methods for the analyses of organic carbonate-based electrolytes. In: *Journal of Power Sources* 245, S. 836–840. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.07.030.
- 3.29 Wang, Qingsong; Ping, Ping; Zhao, Xuejuan; Chu, Guanquan; Sun, Jinhua; Chen, Chunhua (2012): Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. In: *Journal of Power Sources* 208, S. 210–224. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.038.
- 3.30 Doughty, Daniel Harvey; Crafts, Chris C. (2005): FreedomCAR: electrical energy storage system abuse test manual for electric and hybrid electric vehicle applications.
- 3.31 Abraham, D. P.; Roth, E. P.; Kostecki, R.; McCarthy, K.; MacLaren, S.; Doughty, D. H. (2006): Diagnostic examination of thermally abused high-power lithium-ion cells. In: *Journal of Power Sources* 161 (1), S. 648–657. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.088.

- 3.32 Larsson, Fredrik; Andersson, Petra; Blomqvist, Per; Lorén, Anders; Mellander, Bengt-Erik (2014): Characteristics of lithium-ion batteries during fire tests. In: *Journal of Power Sources* 271, S. 414–420. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.027.
  - 3.33 National Institute of Standards and Technology (2018): NIST Chemistry WebBook. SRD 69. Online verfügbar unter <https://webbook.nist.gov/>.
  - 3.34 Merck KGaA (2020): SDS Search and Product Safety Center. Darmstadt. Online verfügbar unter <https://www.sigmaaldrich.com/safety-center.html>.
  - 3.35 K.Tex (2020): ENEX. Der 4. Aggregatzustand von Wasser. Unter Mitarbeit von David Sieb. Herzogenrath. Online verfügbar unter <https://ktex-gmbh.de/enex/>.
  - 3.36 Ballschmiter, Karlheinz; Bacher, Reiner (1996): Dioxine. Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1002/9783527624898>.
  - 3.37 U.S. Department of Energy (2008): Temporary Emergency Exposure Limits For Chemicals. Methods And Practice. Washington, D.C., USA.
  - 3.38 Ingenieurbüro Oetzel (2020): Aufnahmevermögen von Aktivkohle gegenüber chemischen Einzelverbindungen. Melsungen. Online verfügbar unter <https://www.umweltanalytik.com/daten/aktivkohle.htm>.
- 
- 4.01 Burgmeier, Jörg; Schippers, Wolfgang; Emde, Nico; Funken, Peter; Schade, Wolfgang (2011): Femtosecond laser-inscribed fiber Bragg gratings for strain monitoring in power cables of off-shore wind turbines. In: *Applied optics* 50 (13), S. 1868–1872. DOI: 10.1364/AO.50.001868.
  - 4.02 Pardos, Françoise (2004): Plastic films. Situation and outlook; a Rapra market report. Shawbury: Rapra Technology Limited. Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10236795>.
  - 4.03 Dr. Danilo Zschech (2010): CERIO® Technologie für Elektro- und Hybridfahrzeuge. DRIVE-E Akademie. Erlangen, 2010.
  - 4.04 PushEVs (2016): Electrovaya-Litarion introduces new 44 Ah lithium ion cell. Unter Mitarbeit von Pedro Lima. Online verfügbar unter <https://pushevs.com/2016/09/01/electrovaya-litarion-introduces-new-44-ah-lithium-ion-cell/>.
  - 4.05 Lucia Grüter (Leclanche) (2018): Stationäre Energiespeicherlösungen. Für Quartiere, Microgrids und andere Anwendungen. Verband unabhängiger Energieerzeuger (VESE), 2018.
  - 4.06 Corporate Presentation (Leclanche) (2019): Leclanche. Energy Storage Solutions. Yverdon-les-Bains (Schweiz), 2019.
  - 4.07 PushEVs (2019): Renault ZOE ZE 40 full battery specs. Unter Mitarbeit von Pedro Lima. Online verfügbar unter <https://pushevs.com/2019/02/10/renault-zoe-ze-40-full-battery-specs/>.
  - 4.08 Oh, Ki-Yong; Epureanu, Bogdan I.; Siegel, Jason B.; Stefanopoulou, Anna G. (2016): Phenomenological force and swelling models for rechargeable lithium-ion battery cells. In: *Journal of Power Sources* 310, S. 118–129. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.103.
  - 4.09 J. W. Choi, K. H. Kim (2013): Technical Specification. Kokam 46Ah High Power, Model: SLPB120216216HR2. Hg. v. Ltd Kokam Co.
  - 4.10 Kenneth O. Hill, Bernard Y. Malo, Francois C. Bilodeau, Derwyn C. Johnson (1994): Method of fabricating Bragg gratings using a silica glass phase grating mask and mask used by same. Anmeldenr: 5.367.588. Veröffentlichungsnr: US5367588A.

- 4.11 Li, Yaowen; Kudelko, David J.; Hokansson, Adam S.; Simoff, Debra A.; Stolov, Andrei A.; Ng, Joanna; Mann, Joel (2014): Bragg gratings in carbon coated optical fibers and their potential sensor applications in harsh environment. In: José M. López-Higuera, Julian D. C. Jones, Manuel López-Amo und José L. Santos (Hg.): 23rd International Conference on Optical Fibre Sensors. OFS2014 23rd International Conference on Optical Fiber Sensors. Santander, Spain, Monday 2 June 2014: SPIE (SPIE Proceedings), 91573X.
- 4.12 Yoon, Hyuk-Jin; Kim, Chun-Gon (2007): The mechanical strength of fiber Bragg gratings under controlled UV laser conditions. In: *Smart Mater. Struct.* 16 (4), S. 1315–1319. DOI: 10.1088/0964-1726/16/4/045.
- 4.13 Rothhardt, Manfred W.; Chojetzki, Christoph; Mueller, Hans Rainer (2004): High-mechanical-strength single-pulse draw tower gratings. In: John C. Armitage, Roger A. Lessard und George A. Lampropoulos (Hg.): Photonics North 2004: Photonic Applications in Telecommunications, Sensors, Software, and Lasers. Photonics North. Ottawa, Ontario, Canada, Monday 27 September 2004: SPIE (SPIE Proceedings), S. 127.
- 4.14 Martinez, Amos; Khrushchev, Igor Y.; Bennion, Ian (2006): Direct inscription of Bragg gratings in coated fibers by an infrared femtosecond laser. In: *Optics letters* 31 (11), S. 1603–1605. DOI: 10.1364/OL.31.001603.
- 4.15 Kashyap, Raman (2010): Fiber Bragg gratings. 2nd ed. London: Academic (Optics and photonics). Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10391721>.
- 4.16 Waltermann, C.; Doering, A.; Koch, J.; Gühlke, P.; Baumann, A. L.; Angelmahr, M.; Schade, W. (2016): Nonlinear Photonics. Part of Photonics and Fiber Technology: 5-8 September 2016, Sydney, Australia. Femtosecond laser written cladding waveguides and gratings for 3D shape sensing applications. Washington, D.C., USA: OSA - The Optical Society (OSA technical digest (online)). Online verfügbar unter <https://www.osapublishing.org/conference.cfm?meetingid=67&yr=2016>.
- 4.17 Rubin, M.; Hopper, C. B.; Cho, N-H.; Bhushan, B. (1990): Optical and mechanical properties of dc sputtered carbon films. In: *J. Mater. Res.* 5 (11), S. 2538–2542. DOI: 10.1557/JMR.1990.2538.
- 4.18 Budy, S. M.; Hawkins, T.; Foy, P.; Matthewson, M. J.; Smith, D. W.; Ballato, J. (2009): Thermal and Mechanical Analysis of Cross-Linked Optical Fiber Coatings. In: *J. Lightwave Technol.* 27 (24), S. 5626–5630. DOI: 10.1109/JLT.2009.2032368.
- 4.19 Giallorenzi, T.; Bucaro, J.; Dandridge, A.; Sigel, G.; Cole, J.; Rashleigh, S.; Priest, R. (1982): Optical fiber sensor technology. In: *IEEE J. Quantum Electron.* 18 (4), S. 626–665. DOI: 10.1109/JQE.1982.1071566.
- 4.20 Iino, A.; Kuwabara, M.; Kokura, K. (1990): Mechanisms of hydrogen-induced losses in silica-based optical fibers. In: *J. Lightwave Technol.* 8 (11), S. 1675–1679. DOI: 10.1109/50.60564.
- 4.21 Novais, Susana; Nascimento, Micael; Grande, Lorenzo; Domingues, Maria Fátima; Antunes, Paulo; Alberto, Nélia et al. (2016): Internal and External Temperature Monitoring of a Li-Ion Battery with Fiber Bragg Grating Sensors. In: *Sensors (Basel, Switzerland)* 16 (9). DOI: 10.3390/s16091394.
- 4.22 Ganguli, Anurag; Saha, Bhaskar; Raghavan, Ajay; Kiesel, Peter; Arakaki, Kyle; Schuh, Andreas et al. (2017): Embedded fiber-optic sensing for accurate internal monitoring of cell state in advanced battery management systems part 2: Internal cell signals and utility for state estimation. In: *Journal of Power Sources* 341, S. 474–482. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.103.
- 4.23 Bae, Chang-Jun; Manandhar, Ashish; Kiesel, Peter; Raghavan, Ajay (2016): Monitoring the Strain Evolution of Lithium-Ion Battery Electrodes using an Optical Fiber Bragg Grating Sensor. In: *Energy Technol.* 4 (7), S. 851–855. DOI: 10.1002/ente.201500514.

- 4.24 Mutyala, Madhu Santosh K.; Zhao, Jingzhou; Li, Jianyang; Pan, Hongen; Yuan, Chris; Li, Xiaochun (2014): In-situ temperature measurement in lithium ion battery by transferable flexible thin film thermocouples. In: *Journal of Power Sources* 260, S. 43–49. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.004.
- 4.25 Ghannoum, AbdulRahman; Nieva, Patricia; Yu, Aiping; Khajepour, Amir (2017): Development of Embedded Fiber-Optic Evanescent Wave Sensors for Optical Characterization of Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries. In: *ACS applied materials & interfaces* 9 (47), S. 41284–41290. DOI: 10.1021/acsami.7b13464.
- 4.26 Waltermann, Christian; Doering, Alexander; Köhring, Michael; Angelmahr, Martin; Schade, Wolfgang (2015): Cladding waveguide gratings in standard single-mode fiber for 3D shape sensing. In: *Optics letters* 40 (13), S. 3109–3112. DOI: 10.1364/OL.40.003109.
- 4.27 Thiel, Markus; Flachenecker, Günter; Schade, Wolfgang (2015): Femtosecond laser writing of Bragg grating waveguide bundles in bulk glass. In: *Optics letters* 40 (7), S. 1266–1269. DOI: 10.1364/OL.40.001266.
- 4.28 Zhang, Sheng Shui (2006): A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 162 (2), S. 1379–1394. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.
- 4.29 Burgmeier, Jörg; Feizpour, Amin; Schade, Wolfgang; Reinhard, Björn M. (2015): Plasmonic nanoshell functionalized etched fiber Bragg gratings for highly sensitive refractive index measurements. In: *Optics letters* 40 (4), S. 546–549. DOI: 10.1364/OL.40.000546.
- 5.01 Cheben, Pavel; Schmid, Jens H.; Wang, Shurui; Xu, Dan-Xia; Vachon, Martin; Janz, Siegfried et al. (2015): Broadband polarization independent nanophotonic coupler for silicon waveguides with ultra-high efficiency. In: *Optics express* 23 (17), S. 22553–22563. DOI: 10.1364/OE.23.022553.
- 5.02 Abhinav Sharma (2018): Fabrication of metamaterial nanophotonic coupler using UV lithography for 3D motion capturing. Masterarbeit. Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena. Fakultät für Physik und Astronomie.
- 5.03 Young, Ki (2010): Advances in Optical and Photonic Devices: InTech.
- 5.04 Prajzler, V.; Nekvindova, P.; Hybs, P.; Jerabek, V. (2015): Properties of the Optical Planar Polymer Waveguides Deposited on Printed Circuit Boards. In: *RADIOENGINEERING* 24 (2), S. 442–448. DOI: 10.13164/re.2015.0442.
- 5.05 Pichler, Elke; Bethmann, Konrad; Kelb, Christian; Schade, Wolfgang (2018): Rapid prototyping of all-polymer AWGs for FBG readout using direct laser lithography. In: *Optics letters* 43 (21), S. 5347–5350. DOI: 10.1364/OL.43.005347.
- 5.06 Meyer, Jan; Nedjalkov, Antonio; Pichler, Elke; Kelb, Christian; Schade, Wolfgang (2019): Development of a Polymeric Arrayed Waveguide Grating Interrogator for Fast and Precise Lithium-Ion Battery Status Monitoring. In: *Batteries* 5 (4), S. 66. DOI: 10.3390/batteries5040066.
- 5.07 Meyer, Jan; Nedjalkov, Antonio; Kelb, Christian; Strobel, Gion Joel; Ganzer, Leonhard; Schade, Wolfgang (2020): Manufacturing and Characterization of Femtosecond Laser-Inscribed Bragg Grating in Polymer Waveguide Operation in an IR-A Wavelength Range. In: *Sensors (Basel, Switzerland)* 20 (1). DOI: 10.3390/s20010249.
- 6.01 Kittner, Noah; Lill, Felix; Kammen, Daniel M. (2017): Energy storage deployment and innovation for the clean energy transition. In: *Nat Energy* 2 (9), S. 649. DOI: 10.1038/nenergy.2017.125.
- 6.02 Few, Sheridan; Schmidt, Oliver; Offer, Gregory J.; Brandon, Nigel; Nelson, Jenny; Gambhir, Ajay (2018): Prospective improvements in cost and cycle life of off-grid lithium-ion battery packs: An



- analysis informed by expert elicitations. In: *Energy Policy* 114, S. 578–590. DOI: 10.1016/j.enpol.2017.12.033.
- 6.03 Bloomberg (2018): Hyperdrive. For Now, at Least, the World Isn't Making Enough Batteries. Unter Mitarbeit von Brian Eckhouse. Online verfügbar unter <https://www.bloomberg.com/news/articles/2018-10-01/for-now-at-least-the-world-isn-t-making-enough-batteries>.
- 6.04 Claire Curry (2017): Lithium-ion Battery Costs and Market. Squeezed margins seek technology improvements & new business models, 2017.
- 6.05 Lebedeva, N.; Tarvydas, D.; Tsiropoulos, I. (2018): Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications. Scenarios for costs and market growth. Luxembourg: Publications Office of the European Union (EUR, Scientific and technical research series, 29440).
- 6.06 IDTechEx (2019): Second-life Electric Vehicle Batteries 2020-2030. Key players, value opportunities, business models and market forecast. Unter Mitarbeit von Na Jiao.
- 6.07 Spiegel (2019): Running On Empty. Germany Lags Behind Asia in E-Car Battery Race. Unter Mitarbeit von Alexander Jung. Online verfügbar unter <https://www.spiegel.de/international/business/running-on-empty-germany-lags-behind-asia-in-e-car-battery-race-a-1254183.html>.
- 6.08 Reimer, Maximilian; Schenk-Mathes, Heike; Hoffmann, Matthias; Elwert, Tobias (2018): Recycling Decisions in 2020, 2030, and 2040—When Can Substantial NdFeB Extraction be Expected in the EU? In: *Metals* 8 (11), S. 867. DOI: 10.3390/met8110867.
- 6.09 Schneider, K.; Reimer, M.; Elwert, T. (2018): Vorträge-Konferenzband zur 14. Recy & DepoTech-Konferenz. Recycling von Lithium-Ionen-Batterien aus Elektrofahrzeugen.
- 6.10 Pistoia, Gianfranco; Liaw, Bor Yann (2018): Behaviour of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles. Battery Health, Performance, Safety, and Cost. Basel: Springer International Publishing (Green Energy and Technology).
- 6.11 Barsoukov, Evgenij; Macdonald, James Ross (Hg.) (2005): Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications. Online verfügbar unter <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=128515>.
- 6.12 Low, W. Y.; Aziz, J. A.; Idris, N.R.N.; Saidur, R. (2013): Electrical model to predict current–voltage behaviours of lithium ferro phosphate batteries using a transient response correction method. In: *Journal of Power Sources* 221, S. 201–209. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.140.
- 6.13 Ali, Muhammad Umair; Zafar, Amad; Nengroo, Sarvar Hussain; Hussain, Sadam; Alvi, Muhammad Junaid; Kim, Hee-Je (2019): Towards a Smarter Battery Management System for Electric Vehicle Applications: A Critical Review of Lithium-Ion Battery State of Charge Estimation. In: *Energies* 12 (3), S. 446. DOI: 10.3390/en12030446.
- 6.14 Cheng, Ximing; Pecht, Michael (2017): In Situ Stress Measurement Techniques on Li-ion Battery Electrodes: A Review. In: *Energies* 10 (5), S. 591. DOI: 10.3390/en10050591.
- 6.15 Cannarella, John; Arnold, Craig B. (2014): State of health and charge measurements in lithium-ion batteries using mechanical stress. In: *Journal of Power Sources* 269, S. 7–14. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.003.
- 6.16 Sommer, Lars Wilko; Kiesel, Peter; Ganguli, Anurag; Lochbaum, Alexander; Saha, Bhaskar; Schwartz, Julian et al. (2015): Fast and slow ion diffusion processes in lithium ion pouch cells during cycling observed with fiber optic strain sensors. In: *Journal of Power Sources* 296, S. 46–52. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.07.025.
- 6.17 Marano, V.; Onori, S.; Guezennec, Y.; Rizzoni, G.; Madella, N. (2009): IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, 2009. VPPC '09; 7 - 10 Sept. 2009, Dearborn, Michigan, USA. Lithium-

- ionbatterieslifeestimationforplug-in hybridelectricvehicles. Piscataway, NJ: IEEE. Online verfügbar unter <http://ieeexplore.ieee.org/servlet/opac?punumber=5281780>.
- 6.18 Göken, H. (2019): Aufbau eines universellen Batteriemanagementsystems. Masterarbeit. TU Clausthal, Clausthal. Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien.
  - 6.19 Charged - Electroc Vehicles Magazine (2015): Daimler uses smart EV battery packs in German electricity balancing market. Unter Mitarbeit von Charles Morris. Online verfügbar unter <https://chargedevs.com/newswire/daimler-uses-smart-ev-battery-packs-in-german-electricity-balancing-market/>.
  - 6.20 The Mobility House (2018): The 3 megawatt energy storage system in Johan Cruijff ArenA is now live. Online verfügbar unter [https://www.mobilityhouse.com/int\\_en/magazine/press-releases/johan-cruijff-arena-3mw-energy-storage-system-launch.html](https://www.mobilityhouse.com/int_en/magazine/press-releases/johan-cruijff-arena-3mw-energy-storage-system-launch.html).
  - 6.21 Bosch (2016): A second life for used batteries. Vattenfall, BMW und Bosch test electricity storage in Hamburg. Online verfügbar unter <https://www.bosch-presse.de/pressportal/de/en/a-second-life-for-used-batteries-64192.html>.
  - 6.22 Sumitomo Corporation (2018): Contributing to next-generation energy infrastructure by smart use of cutting-edge battery technology for automobiles. Online verfügbar unter <https://www.sumitomocorp.com/en/jp/business/case/group/energy-storage>.
  - 6.23 ELSA - Energy Local Storage Advanced System (2019): ELSA test sites. 6 pilots in 4 EU countries. Online verfügbar unter <https://www.elsa-h2020.eu/Pilots.html>.
  - 6.24 IRENA - International Renewable Energy Agency (2017): Electricity Storage and Renewables. Costs and Markets to 2030.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Lithiumionenbatteriezele mit Graphitanode und Lithiummetalloxidkathode während der Entladung; eigene Darstellung. ....	19
Abbildung 2.2: Graphitinterkalationsstufen vom Reingraphit $\text{Li}_0\text{C}_6$ bis zum vollständig lithiierten Zustand $\text{Li}_1\text{C}_6$ ; eigene Darstellung mit Werten aus [2.10]. ....	21
Abbildung 2.3: Diffusionsrichtungen von Lithiumionen bei verschiedenen Wirtsstrukturen von Kathodenmaterialien; eigene Darstellung.....	23
Abbildung 2.4: Geschichtete Kristallstruktur (Natriumchlorid-Struktur) von $\text{LiCoO}_2$ ; in leicht veränderter Form aus [2.16]. ....	24
Abbildung 2.5: Änderung der Gitterkonstanten durch die Bildung von nichtbesetzten Gitterplätzen der Lithiumebene während der Delithiierung der Kathode, eigenen Darstellung.....	25
Abbildung 2.6: Änderung der Gitterebenenabstände in Abhängigkeit des Lithiierungsgrades $x$ von $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ; anhand der Daten aus [2.26] erstellt. ....	27
Abbildung 2.7: Reversible Umformung des Kristallgitters zwischen hexagonaler und monoklinischer Struktur; eigene Darstellung.....	28
Abbildung 2.8: Spinell-Kristallstruktur von $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ mit tetraedrischer Anordnung der Lithiumionen und Manganionen in oktaedrischer Phase; in leicht geänderter Form aus [2.31]. ....	30
Abbildung 2.9: Olivine Kristallstruktur von $\text{LiFePO}_4$ mit $\text{PO}_4$ -Tetraedern und $\text{FeO}_4$ -Oktaedern; in leicht abgewandelter Form aus [2.35]. ....	31
Abbildung 2.10: Energiedichtewolken von Kathodenmaterialien mit und ohne Dotierung; eigene Darstellung mittels der Daten aus [2.37]. ....	32
Abbildung 2.11: Entladekurven von erprobten Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien; eigene Darstellung anhand der Daten aus [2.39]. ....	33
Abbildung 2.12: Synergieeffekt der eine geschichtete Kristallstruktur ausbildenden Kathodenmaterialien; eigene Darstellung nach [2.40]. ....	34
Abbildung 2.13: Veränderung der Bindungslänge zwischen den Übergangsmetall- und Sauerstoffteilchen durch Kobaltdotierung von $\text{LiNiO}_2$ ; eigene Darstellung mit Daten aus [2.26] und [2.40]. ....	35
Abbildung 2.14: Veranschaulichende Übersicht zu den verschiedenen Degradationsvorgängen innerhalb einer Lithiumionenbatteriezele; eigene Darstellung nach [2.60]. ....	43
Abbildung 3.1: Versuchsaufbau zur Bestimmung von Batterieschadstoffen; alle Komponenten werden mit Polytetrafluorethylen-Schläuchen verbunden.....	74
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Aufbaus der Filtereinheit; es werden fünf Filterstufen verwendet. Die Größe der Filtereinheit beträgt zirka $30 \times 30 \times 60 \text{ cm}^3$ .....	75
Abbildung 3.3: Ergebnisse der GC/MS-Analyse des Aktivkohle- (a) und Kieselgelröhrchens (b), der QMS-Untersuchung (c) und der QEPAS-Messung (d) für das Szenario 2 mit Flammenhemmung und ohne Gasneutralisation. ....	77

Abbildung 3.4: Ergebnisse der GC-MS, QMS-Untersuchungen und HF-Detektion für elf maßgebliche Ausgasungsbestandteile aus havarierten Lithiumionenbatteriezellen für alle drei Szenarien. ....	77
Abbildung 3.5: Entstehung von Kohlensäurediethylester (DEC) und Kohlensäuredimethylester (DMC) durch homolytische Spaltung und radikalische Rekombination aus Kohlensäureethylmethylester (EMC).....	79
Abbildung 3.6: Vier beispielhafte Radikalreaktionen, die Benzol, Biphenyl und Styrol bilden; weitere Reaktionen, die auf ähnlichen Prinzipien beruhen, führen zu der großen detektierten Menge an unterschiedlichen aromatischen Bestandteilen. ....	80
Abbildung 4.1: Fotografie einer Li-Tec-Pouch-Zelle mit einer Nennspannung von 3,6 V, einer Kapazität von 40 Ah und einer Energiedichte von 144 Wh/kg [4.3]; der Separator besteht aus einer aluminiumoxid- und siliziumoxidbeschichteten Polyethylenschicht. ....	84
Abbildung 4.2: Elektrisches Zyklisierprofilbild der Li-Tec-Zelle mit den Zustandsgrößen Kapazität, Spannung, Strom und elektrisch erfasster Temperatur; bis zum Erreichen einer Spannung von 4,2 V wird mit einem konstanten Strom von 20 A geladen (CC).....	86
Abbildung 4.3: Optisches Zyklisierprofilbild der Li-Tec-Zelle mit den Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur; zur Orientierung ist der Kapazitätsverlauf aus Abbildung 4.2 mit aufgetragen. Die maximale Dehnung beträgt zirka 230 $\mu\text{m}/\text{m}$ . ....	86
Abbildung 4.4: Fotografie einer Litarion-Pouch-Zelle mit einer Nennspannung von 3,65 V, einer Kapazität von 44 Ah und einer Energiedichte von 165 Wh/kg [4.4]; der Separator besteht aus einer aluminiumoxid- und siliziumoxidbeschichteten Polyethylenschicht. ....	88
Abbildung 4.5: Elektrisches Zyklisierprofilbild der Litarion-Zelle mit den Zustandsgrößen Spannung, Strom und Kapazität; bis zum Erreichen einer Spannung von 4,2 V wird mit einem konstanten Strom von 20 A geladen (CC). ....	88
Abbildung 4.6: Optisches Zyklisierprofilbild der Litarion-Zelle mit den Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur; die maximal aufgenommene Dehnung beträgt ungefähr 250 $\mu\text{m}/\text{m}$ . ....	89
Abbildung 4.7: Fotografie einer Leclanché-MNC-Pouch-Zelle mit einer Nennspannung von 3,65 V, einer Kapazität von 43 Ah und einer Energiedichte von 160 Wh/kg [4.5]; die Zellchemie wird anodenseitig aus Graphit und kathodenseitig aus Lithiumnickelkobaltmanganoxid im stöchiometrischen Verhältnis NCM:111 gebildet. ....	90
Abbildung 4.8: Elektrisches Zyklisierprofilbild der Leclanché-NMC-Zelle mit den Zustandsgrößen Spannung, Strom und Kapazität; bis zum Erreichen einer Spannung von 4,2 V wird mit einem konstanten Strom von 20 A geladen (CC). ....	90
Abbildung 4.9: Optisches Zyklisierprofilbild der Leclanché-NMC-Zelle mit den Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur; die maximal aufgenommene Dehnung beträgt ungefähr 150 $\mu\text{m}/\text{m}$ . ....	91
Abbildung 4.10: Fotografie einer Leclanché-LTO-Pouch-Zelle mit einer Nennspannung von 2,3 V, einer Kapazität von 30 Ah und einer Energiedichte von 70 Wh/kg [4.6]; die Zellchemie wird anodenseitig aus Lithiumtitanat und kathodenseitig aus Lithiumnickelkobaltmanganoxid im stöchiometrischen Verhältnis NCM:111 gebildet. ....	92

Abbildung 4.11: Elektrisches Zyklisierprofilbild der Leclanché-LTO-Zelle mit den Zustandsgrößen Spannung, Strom und Kapazität; bis zum Erreichen einer Spannung von 2,7 V wird mit einem konstanten Strom von 20 A geladen (CC).....	93
Abbildung 4.12: Optisches Zyklisierprofilbild der Leclanché-LTO-Zelle mit den Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur; die maximal aufgenommene Dehnung beträgt ungefähr 70 µm/m.....	93
Abbildung 4.13: Fotografie einer LG-Pouch-Zelle mit einer Nennspannung von 3,6 V, einer Kapazität von 64 Ah und einer Energiedichte von 245 Wh/kg [4.7]; die Zellchemie wird anodenseitig aus Graphit und kathodenseitig aus Lithiumnickelkobaltmanganoxid im stöchiometrischen Verhältnis NCM:523 gebildet.....	94
Abbildung 4.14: Elektrisches Zyklisierprofilbild der LG-Zelle mit den Zustandsgrößen Kapazität, Spannung, Strom und elektrisch erfasster Temperatur; bis zum Erreichen einer Spannung von 4,2 V wird mit einem konstanten Strom von 21,3 A geladen (CC). ....	95
Abbildung 4.15: Optisches Zyklisierprofilbild der LG-Zelle mit den Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur; zur Orientierung ist der Kapazitätsverlauf aus Abbildung 4.14 mit aufgetragen. ....	96
Abbildung 4.16: Mittels Dehnungsmessstreifen elektrisch bestimmtes Dehnungszyklisierprofilbild der LG-Zelle mit der temperaturkompensierten Zustandsgröße Dehnung; die maximal aufgenommene Dehnung beträgt ungefähr 140 µm/m. ....	96
Abbildung 4.17/4.18: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Li-Tec-Zelle 1 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 41–43.....	98
Abbildung 4.19/4.20: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Li-Tec-Zelle 1 in den Umladungszyklen 61–63 sowie 101–103.....	99
Abbildung 4.21/4.22: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Li-Tec-Zelle 1 in den Umladungszyklen 121–123 sowie 161–163.....	99
Abbildung 4.23/4.24: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Li-Tec-Zelle 1 in den Umladungszyklen 241–243 sowie 301–303.....	100
Abbildung 4.25/4.26: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Li-Tec-Zelle 2 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 61–63.....	100
Abbildung 4.27/4.28: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Li-Tec-Zelle 2 in den Umladungszyklen 141–143 sowie 201–203.....	101
Abbildung 4.29/4.30: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Li-Tec-Zelle 2 in den Umladungszyklen 261–263 sowie 301–303.....	101
Abbildung 4.31/4.32: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Litarion-Zelle 1 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 141–143.....	102
Abbildung 4.33/4.34: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Litarion-Zelle 1 in den Umladungszyklen 161–163 sowie 181–183.....	103
Abbildung 4.35/4.36: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Litarion-Zelle 1 in den Umladungszyklen 221–223 sowie 301–303.....	103
Abbildung 4.37: Temperaturstufenprofil der Litarion-Zelle 1 mit den an den in Abbildung 4.4 markierten Messstellen 1–5 faseroptisch erfassten Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur. ....	104

Abbildung 4.38/4.39: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Litarion-Zelle 2 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 141–143.....	105
Abbildung 4.40/4.41: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Litarion-Zelle 2 in den Umladungszyklen 161–163 sowie 221–223. ....	105
Abbildung 4.42/4.43: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Litarion-Zelle 2 in den Umladungszyklen 241–243 sowie 301–303. ....	106
Abbildung 4.44/4.45: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-NMC-Zelle 1 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 61–63.....	107
Abbildung 4.46/4.47: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-NMC-Zelle 1 in den Umladungszyklen 201–203 sowie 301–303. ....	107
Abbildung 4.48/4.49: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-NMC-Zelle 2 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 101–103.....	108
Abbildung 4.50/4.51: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-NMC-Zelle 2 in den Umladungszyklen 241–243 sowie 301–303. ....	108
Abbildung 4.52/4.53: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-LTO-Zelle 1 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 121–123. ....	109
Abbildung 4.54/4.55: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-LTO-Zelle 1 in den Umladungszyklen 201–203 sowie 301–303. ....	109
Abbildung 4.56/4.57: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-LTO-Zelle 2 in den Umladungszyklen 1–3 sowie 121–123. ....	110
Abbildung 4.58/4.59: Optisches Zyklisierprofilbild der Felddehnungs- und Feldtemperaturvermessung der Leclanché-LTO-Zelle 2 in den Umladungszyklen 161–163 sowie 301–303. ....	110
Abbildung 4.60: Fotografie einer Kokam-Pouch-Zelle mit einer Nennspannung von 3,7 V, einer Kapazität von 46 Ah und einer Energiedichte von 135 Wh/kg; die Zellchemie wird anodenseitig aus Graphit sowie Lithiumtitanat und kathodenseitig aus Lithiumnickelkobaltmanganoxid sowie Lithiumeisenphosphat gebildet.....	111
Abbildung 4.61/4.62: Detailbild einer faseroptischen Messstelle mit mechanisch gekoppeltem Dehnungssensorelement und wärmeleitrohrcheneingeschobenem Temperatursensorelement (links); beidseitig mit Glasfasersträngen ausgestattete <i>Bipacks</i> (rechts). ....	112
Abbildung 4.63/4.64: Detailbild der Messlichtzuführung auf die mit einem abstandsfüllenden Schaumstoff versehene Zelloberfläche (links); mit faseroptischen Sensoren und fensterförmig angeordneten Schaumstoffverklebungen unterseitig ausgestattete <i>Bipacks</i> (rechts).....	112
Abbildung 4.65/4.66: Stapelung der <i>Bipacks</i> in einer Pressvorrichtung (links); zu einem vollständigen Modul zusammengeführter Zellstapel (rechts). ....	113
Abbildung 4.67/4.68: Batteriemodul mit aufgesetzter Abdeckung in Reihenschaltungskonfiguration (links); mit Batteriemanagement und Kühlsystem versehenes Batteriemodul (rechts). ....	113
Abbildung 4.69/4.70: Hochkant stehendes Modul mit offener Oberseite (links); Detailbild der Glasfaserdurchführung des Kunststoffgehäuses (rechts). ....	114



Abbildung 4.71: Batteriemodul mit faseroptischer Einzelzellüberwachung; Die Fertigung fand beim Projektpartner Akasol AG in Darmstadt (Deutschland) statt. ....	114
Abbildung 4.72: Experiment zur Temperaturkalibrierung des faseroptisch ausgestatteten Batteriemoduls; die eingestellte Temperaturfolge ist 20 °C, 5 °C, 20 °C und 35 °C. ....	115
Abbildung 4.73: 25 Vollzyklen des Kokam-Moduls mit den Zustandsgrößen Modulspannung und Wellenlängenverschiebung des mittig positionierten Sensors $\epsilon_2$ der obersten Zelle 1; das optische Sensorsignal ist in dieser Darstellung nicht um den Temperaturwert kompensiert. ....	116
Abbildung 4.74: Faseroptisch ermittelter Signalverlauf der oberflächenmittig positionierten Sensoren $\epsilon_2$ und T4 der Zelle 1 im Batteriemodul; der Wellenlängenhub des Kompensationstemperatursensors beträgt etwa 55 pm. ....	116
Abbildung 4.75: Faseroptisch gemessener Temperaturverlauf des Sensors T4 der Zelle 1 im Batteriemodul; die Temperaturtendenz ist über den betrachteten Zeitraum fallend. ....	117
Abbildung 4.76: Faseroptisch gemessener Dehnungsverlauf des Sensors $\epsilon_2$ der Zelle 1 im Batteriemodul; über den betrachteten Zeitraum ist das Ausdehnungsniveau näherungsweise konstant und es wird ein Dehnungshub am Ende der Ladung von etwa 200 $\mu\text{m}/\text{m}$ erreicht, wobei zu beachten ist, dass keine CV-Ladungsphase existiert. ....	117
Abbildung 4.77: Faseroptisch auf der Zelle 7 im Batteriemodul mit den Sensoren $\epsilon_2$ und T4 generierte Messwerte der Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur in den Zyklen 8–10. ....	118
Abbildung 4.78: Faseroptisch auf der Zelle 7 im Batteriemodul mit den Sensoren T1 bis T6 gemessene Oberflächenfeldtemperatur in den Zyklen 8–10. ....	119
Abbildung 4.79: Faseroptisch auf der Zelle 7 im Batteriemodul mit den Sensoren $\epsilon_2$ und T4 generierte Messwerte der Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur in den Zyklen 111–113. ....	120
Abbildung 4.80: Faseroptisch auf der Zelle 7 im Batteriemodul mit den Sensoren T1 bis T6 gemessene Oberflächenfeldtemperatur in den Zyklen 111–113. ....	121
Abbildung 4.81: Faseroptisch auf der Zelle 7 im Batteriemodul mit den Sensoren $\epsilon_2$ und T4 generierte Messwerte der Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur in den Zyklen 214–216. ....	121
Abbildung 4.82: Faseroptisch auf der Zelle 7 im Batteriemodul mit den Sensoren $\epsilon_2$ und T4 generierte Messwerte der Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur in den Zyklen 317–319. ....	122
Abbildung 4.83: Faseroptisch auf der Zelle 7 im Batteriemodul mit den Sensoren $\epsilon_2$ und T4 generierte Messwerte der Zustandsgrößen Dehnung und Temperatur in den Zyklen 420–422. ....	122
Abbildung 4.84: Messung der zwölf Einzelzellspannungen innerhalb des Batteriemoduls nach jeweils erfolgter Schnellzyklisierungphase; hierbei werden 100 Vollzyklen mit einer Umladerate von 3C absolviert. Der letzte Schritt dabei ist eine Entladung. ....	123
Abbildung 4.85: Mehrschichtige Querschnittsdarstellung der Glasfaser Corning SMFHA (CA) mit einer 60 $\mu\text{m}$ dicken Acrylschicht und einer hermetischen Kohlenstoffschicht von 50 nm; das zusätzliche Schutzelement soll verhindern, dass glasdegradierende Substanzen in den inneren Glasbereich eindringen. ....	126

Abbildung 4.86: Bildausschnitt einer Lichtmikroskopie von 20 µm Höhe um den Glasfaserkern der SMFHA (Corning, USA) (CA) aus Sicht der Laserbearbeitung; aufgrund der Kohlenstoffschicht kann die Kernstruktur, deren Position durch die Markierung II gekennzeichnet ist, nicht visualisiert werden. ....	127
Abbildung 4.87: Bildausschnitt einer Lichtmikroskopie von 20 µm Höhe um den Glasfaserkern der SMT-A1310J (OFS, USA) (CP); aufgrund der Kohlenstoffschicht kann die Kernstruktur, deren Position durch die Markierung II gekennzeichnet ist, nicht visualisiert werden. ....	128
Abbildung 4.88: Rasterelektronenstrahlmikroskopische Aufnahmen der Kohlenstoffbeschichtungsoberfläche der Fasern SMFHA (Corning, USA) (CA) im linken Bildabschnitt und SMT-A1310J (OFS, USA) (CP) im rechten Bildabschnitt nach Entfernung der Polymerbeschichtung; in der ersten Reihe zeigen die Übersichtsbilder die Eintrittsebene der Laserpulse in die Kohlenstoffschicht der beiden Fasern (Vergrößerungsfaktor: 500x).....	129
Abbildung 4.89: Transmissions- und Reflexionsspektrum eines einzelnen Bragg-Gitters dritter Ordnung, welches in die kohlenstoffbeschichteten Faser SM1250SC(10/125)CP (Fibercore, Großbritannien) (C) integriert ist. ....	130
Abbildung 4.90: Reflexionsspektrum einer Sensoranordnung mit drei äquivalenten Faser-Bragg-Gittern mit einem Wellenlängenabstand von 2 nm in der kohlenstoffbeschichteten Faser SM1250SC(10/125)CP (Fibercore, Großbritannien) (C). ....	130
Abbildung 4.91: Ein gewickelter, 50 m langer Faserabschnitt der SMT-A1310J (OFS, USA) (CP), welcher für die Femtosekundenlaserbearbeitung vorbereitet ist.....	132
Abbildung 4.92: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Untersuchung der Beständigkeit verschiedener Glasfasertypen mit integrierten Faser-Bragg-Gittern gegen eine aggressive Wasserstoffatmosphäre.....	133
Abbildung 4.93: Vergleich des Reflexionsspektrums der Faser SMF1310 9/125 (Leoni, Deutschland) (P) vor der Wasserstoffdegradation (blaue Kurve) und danach (rote Kurve); die Reflexionsintensität ist normiert, wobei die anfänglichen Reflektivitäten der optischen Sensoren etwa 10% betragen. .	135
Abbildung 4.94: Vergleich des Reflexionsspektrums der Faser G.652.D (Prysmian, Italien) (A) vor der Wasserstoffdegradation (blaue Kurve) und danach (rote Kurve); die Reflexionsintensität ist normiert, wobei die anfänglichen Reflektivitäten der optischen Sensoren im Bereich zwischen 7% und 12% liegen. ....	135
Abbildung 4.95: Vergleich des Reflexionsspektrums der Faser SMT-A1310J (OFS, USA) (CP) vor der Wasserstoffdegradation (blaue Kurve) und danach (rote Kurve); die Reflexionsintensität ist normiert, wobei die anfänglichen Reflektivitäten der optischen Sensoren im Bereich zwischen 9% und 11% liegen. ....	136
Abbildung 4.96: Vergleich des Reflexionsspektrums der Faser SMFHA (Corning, USA) (CA) vor der Wasserstoffdegradation (blaue Kurve) und danach (rote Kurve); die Reflexionsintensität ist normiert, wobei die anfänglichen Reflektivitäten der optischen Sensoren im Bereich zwischen 8% und 10% liegen. ....	136
Abbildung 4.97: Vergleich der Ergebnisse des Zugversuchs hinsichtlich der maximalen Zugkraft und Längenänderung zum Zeitpunkt des Versagens der Fasern SM1250SC(10/125)CP (Fibercore, Großbritannien) (C), SMF1310 9/125 (Leoni, Deutschland) (P) und G.652.D (Prysmian, Italien) (A) in der unbearbeiteten Form als Rohfaser sowie mit integrierten Faser-Bragg-Gittersensoren.....	139

Abbildung 4.98: Schematische Darstellung der Lichtwellenreflexion an Bragg-Gittern in einer Glasfaser mit einem in den Kern geschriebenen Sensorelement zum Messen der Zustandsgrößen Dehnung $\epsilon$ und Temperatur $T$ ; ein Teil des sich im Kern ausbreitenden Lichts wird wie an einem optischen Spiegel reflektiert. ....	141
Abbildung 4.99/4.100: Mit Graphit als Aktivmaterial beschichteter Anodenstromabnehmer mit einer in die zuvor geschaffene Nut gelegte Glasfaser (links); die Faser wird mit aktivem Material beschichtet, das nach dem Trocknen plan bezogen zur Oberfläche ist (rechts).....	142
Abbildung 4.101: Optisches Signal des Bragg-Kerngitters, das in das Aktivmaterial der Anode eingebettet ist; gezeigt ist die aufgezeichnete Reflexionswellenlänge des optischen Sensors während der Zellzyklisierung. ....	143
Abbildung 4.102: Zusammen mit dem Kapazitätsverlust über die Zyklenzahl aufgetragene Wellenlängendifferenz zwischen dem Ladung- und Entladungsende; die Messung erfolgt durch einen zellinternen faseroptischen Dehnungssensor. ....	144
Abbildung 4.103: Vergleich der Werte aus Abbildung 4.102 mit der linearen Entladekapazität und der logarithmischen Differenz der Reflexionswellenlänge nach dem Lade- und Entladevorgang aus der Vermessung des integrierten Kern-Bragg-Gittersensors; ein kontinuierlicher Trend zwischen Kapazitätsverlust und Reduzierung der totalen Wellenlängenverschiebung ist deutlich feststellbar. ....	145
Abbildung 4.104: Überladeexperiment mit einer Lithiumionenbatteriezeile mit integriertem Kern-Bragg-Gitters in der Phase des Spannungsübertritts; nach einer Entlade- und Ruhephase wird die Zelle mit 4C geladen und hinsichtlich der Zellenspannung (blaue Kurve), der Außentemperatur (rote Kurve) und des internen Status (grüne Kurve) überwacht.....	145
Abbildung 4.105: Überladeexperiment mit einer Lithiumionenbatteriezeile mit integriertem Kern-Bragg-Gitters in der Phase des thermischen Durchgehens; während dieser Phase wird die Zelle elektrisch zerstört. Die maximale Ladespannung muss zwischenzeitlich erhöht werden. ....	146
Abbildung 4.106: Post mortem Untersuchung einer Batteriezeile, die mit einem Kern-Bragg-Gitter im Inneren des anodenaktiven Materials versehen ist; gezeigt ist die dem Anodenmaterial zugewandte Separatorseite (links), das Anodenaktivmaterial mit Lichtwellenleiterabdruck (mitte) und die Rückseite des Anodenmaterials mit Lithiumabscheidungsspuren als Ergebnis der überdimensionierten Kathode (rechts). ....	148
Abbildung 4.107: Elektrisches Zylisierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 1–3 nach dem Formieren mit den Zustandsgrößen Spannung, Strom und Kapazität.....	149
Abbildung 4.108: Optisches Zylisierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor über den gesamten Versuchsbereich mit 171 Vollumladungen. ....	149
Abbildung 4.109: Optisches Zylisierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 1–10.....	150
Abbildung 4.110: Überlagerung des optischen und elektrisches Zylisierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 5–7 mit den Zustandsgrößen Dehnung und Spannung. ....	150

Abbildung 4.111: Ausschnitt aus dem in Abbildung 4.108 gezeigten Dehnungsverlauf während der Ladephase mit aufgetragener Dehnungsänderungsrate.....	151
Abbildung 4.112: Elektrisches Zylisierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 90–92 mit den Zustandsgrößen Spannung, Strom und Kapazität. ...	151
Abbildung 4.113: Optisches Zylisierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 87–96. ....	152
Abbildung 4.114: Abbildung 4.110: Elektrisches Zylisierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 160–162 mit den Zustandsgrößen Spannung, Strom und Kapazität. ....	152
Abbildung 4.115: Optisches Zylisierprofilbild der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 160–169. ....	153
Abbildung 4.116: Gegenüberstellung der Entladekapazität und des Dehnungshubs der einzelnen Vollzyklen der Zelle 1 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor.....	153
Abbildung 4.117: Vergleich der elektrischen Zylisierprofilbilder der Zelle 2 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 1–3 sowie 169–171 mit den Zustandsgrößen Spannung, Strom und Kapazität.....	154
Abbildung 4.118: Optisches Zylisierprofilbild der Zelle 2 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor über den gesamten Versuchsbereich mit 171 Vollumladungen. ....	154
Abbildung 4.119: Optisches Zylisierprofilbild der Zelle 2 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 1–10. ....	155
Abbildung 4.120: Optisches Zylisierprofilbild der Zelle 2 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 87–96. ....	155
Abbildung 4.121: Optisches Zylisierprofilbild der Zelle 2 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 160–169. ....	156
Abbildung 4.122: Gegenüberstellung der Entladekapazität und des Dehnungshubs der einzelnen Vollzyklen der Zelle 2 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor.....	156
Abbildung 4.123: Optisches Zylisierprofilbild der Zelle 3 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor über den gesamten Versuchsbereich mit 171 Vollumladungen. ....	157
Abbildung 4.124: Optisches Zylisierprofilbild der Zelle 3 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 1–10. ....	157
Abbildung 4.125: Optisches Zylisierprofilbild der Zelle 3 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 87–96. ....	158
Abbildung 4.126: Optisches Zylisierprofilbild der Zelle 3 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor in den Zyklen 160–169. ....	158
Abbildung 4.127: Gegenüberstellung der Entladekapazität und des Dehnungshubs der einzelnen Vollzyklen der Zelle 3 mit einem anodenseitig integrierten Bragg-Dehnungssensor.....	159

Abbildung 4.128: Schematische Darstellung der Lichtreflexion an Bragg-Sensorelementen in einer Glasfaser mit einem Kern- und Rand-Bragg-Gitter; durch zusätzliches Prozessieren eines peripheren Randlichtwellenleiters kann ein Teil des Kernlichts umgeleitet und zum Faserkantenbereich geführt werden, wo es an dem dort eingeschriebenen Bragg-Gitter in gleicher Weise wie im Kern reflektiert wird.....	160
Abbildung 4.129: Rasterelektronenstrahlmikroskopische Aufnahmen der geätzten Glasoberfläche der Faser mit dem Randwellenleiter (links) und der Übergangszone zwischen dem offengelegten Glasmaterial (Außendurchmesser: 125 $\mu\text{m}$ ) und der Polyimidschicht (175 $\mu\text{m}$ ); im linken Bild ist das Rand-Bragg-Gitter bei etwa 25 $\mu\text{m}$ von der Oberkante der gezeigten Faser gut zu erkennen.....	161
Abbildung 4.130: Änderung des Brechungsindex einer Zuckerlösung mit zunehmender Konzentration; die mittels Refraktometer gemessenen Kurvenwerte werden durch eine quadratische Gleichung angenähert. ....	162
Abbildung 4.131: Vergleich des in der Abbildung 4.130 gezeigten Ergebnisses (rote Kurve) mit dem durch die relative Messung der Wellenlängenverschiebung des Bragg-Gitters bestimmten Konzentrationen der Zuckerlösung (blaue Kurve); die beiden gezeigten Kurven stimmen sehr gut überein. ....	162
Abbildung 4.132: Änderung des Brechungsindex eines Standardelektrolyten einer Lithiumionenbatterie zelle mit zunehmenden Leitsalzkonzentrationen; die Kurvenwerte werden mittels Refraktometer gemessen und durch eine quadratische Gleichung angenähert. ....	163
Abbildung 4.133: Vergleich der Ergebnisse aus Abbildung 4.132 (rote Kurve) mit denen der optischen Messwerte durch Auswertung des Rand-Bragg-Gitters (blaue Kurve); durch beide Messverfahren werden weitestgehend identische Konzentrationswerte bestimmt.....	164
Abbildung 4.134: Separator-Doppelschicht der für das Experiment verwendeten Lithiumionenbatterie zelle; die Glasfaser wird mittig zwischen den beiden Schichten eingebracht. Das Rand-Bragg-Gitter befindet sich im Endbereich der Faser.....	165
Abbildung 4.135: Optisches Signal des Rand-Bragg-Gitters zwischen den Separatorschichten während der Zellzyklisierung; die Wellenlänge sowohl am Ende der Ladung als auch der Entladung wird vom Auswertungsprogramm gespeichert.....	165
Abbildung 4.136: Gegenüberstellung der Wellenlängendifferenz am Ende der Ladung und Entladung mit Kapazitätsverlust in der betreffenden Zyklenzahl; kurz nach Zyklus 40 fiel die Temperaturregelung der Ladekammer aus, was zu einer erhöhten Entladekapazität für vier Zyklen führte. ....	166
Abbildung 4.137: Glasfaserausschnitt mit einem integrierten Rand-Bragg-Gitter (orangefarben) und einem Mantel-Bragg-Gitter (magentafarben) an gleicher axialer Position; dieser Sensortyp stellt eine Weiterentwicklung zu dem in Abbildung 4.128 gezeigten dar, da nicht nur eine Temperaturkompensation, sondern auch eine Dehnungs- und Biegekomensation durch das in der mittleren radialen Position im Glasmangel befindliche Mantel-Bragg-Gitter realisiert werden kann. ....	166

Abbildung 4.138: Elektrisch und optisch bestimmtes Zustandsprofil einer mit einem selbstkompensierenden Rand-Bragg-Gitter und einem Mantel-Bragg-Gitter ausgestatteten Lithiumionenbatterie; gezeigt sind die gemessenen Reflexionswellenlängenverschiebungen des Rand-Bragg-Gitters (blaue Kurve) und des Mantel-Bragg-Gitters (rote Kurve) während zwei vollständiger Lade- und Entladevorgänge mit einer Stromrate von 0,5C in einem Zellenspannungsbereich von 3,0 V bis 4,2 V.....	167
Abbildung 4.139: Gegenüberstellung der Signaländerungsraten der optischen Messwerte des Rand- und Mantel-Bragg-Gitters; drei signifikante Bereiche mit besonderen Merkmalen werden identifiziert und als biegedominant (orange), temperaturdominant (violett) und brechungsindexdominant (grün) klassifiziert.....	168
Abbildung 4.140: Überladeexperiment einer Lithiumionenbatterie mit einem integrierten Rand-Bragg-Gitter; nach einer Entlade- und Ruhephase wird die Zelle mit 2C geladen und hinsichtlich der Zellenspannung (blaue Kurve), der Außentemperatur (rote Kurve) und des internen optischen Sensorsignals (grüne Kurve) überwacht.....	169
Abbildung 4.141: Zweiter Abschnitt des Überladeexperiments mit einer Lithiumionenbatterie mit einem integrierten Rand-Bragg-Gitter; im Verlauf des Versuchs wird das thermische Durchgehen der Zelle eingeleitet.....	170
Abbildung 4.142: Post mortem Untersuchung einer Batterie, die mit einem Rand-Bragg-Gitter innerhalb des zweischichtigen Separators versehen ist; in den Fotos dargestellt sind die separatorzugewandte Rückseite des Anodenmaterials mit Abdrücken vom Lichtwellenleiter (links), eine Schicht des Separators mit der darüber liegenden Glasfaser (mitte) und die dem Separator zugewandte Seite des aktiven Kathodenmaterials (rechts).....	171
Abbildung 5.1: Schema des optischen Konzepts zur Zustandsüberwachung von Batteriezellen; das Gesamtsystem besteht aus Einkoppelementen, Wellenleitern, einem Bragg-Gitter als Dehnungssensor, einem Zeilenwellenleitergitter (AWG) als Spektrometer und Auskoppelementen. ....	173
Abbildung 5.2: Simulationsergebnis eines nanophotonischen Einkopplers zur Umlenkung von vertikal auftreffenden Lichtwellen in einen angeschlossenen Wellenleiter; schwarze Bereiche stehen für eine Belegung mit einem Polymer, weiße für Freiflächen.....	174
Abbildung 5.3: Simulationsergebnis für ein Polymer-Zeilenwellenleitergitter zur Umwandlung der zustandsabhängigen Wellenlängenverschiebung eines Bragg-Gitterrückreflexes in eine Intensitätsänderung; aus [5.5]. ....	174
Abbildung 5.4: Aufbau zur Umsetzung des Mikroskop-Projektionsphotolithographieverfahrens; im oberen Bildbereich sind die Gelblicht- und UV-Lichtdiode über einen Strahlteiler an den Prozessierung angeschlossen.....	175
Abbildung 5.5: Aus einem aluminiumbeschichteten Substrat hergestellte Maske für das Mikroskop-Projektionsphotolithographieverfahren zur Fertigung eines nanophotonischen Kopplers. ....	176
Abbildung 5.6: Mittels Mikroskop-Projektionsphotolithographieverfahren hergestellte Einkoppelstruktur in einem lichtleitenden Polymer; eine genaue Charakterisierung der erzeugten nanophotonischen Koppler erfolgt in [5.2]. ....	177



Abbildung 5.7: Fotografie einer Direktlaser-Lithographiemaschine ( $\mu$ PG 101, Heidelberg Instruments, Deutschland) zur Strukturierung von Wellenleitern und Zeilenwellenleitergittern auf einer Flüssigpolymeroberfläche bei einer Prozesswellenlänge von 375 nm. ....	177
Abbildung 5.8: Laserrastermikroskopaufnahmen des mit den beschriebenen Parametern hergestellten Zeilenwellenleitergitters; eigene Darstellung aus [5.6]. ....	178
Abbildung 5.9: Schematische Darstellung eines Zeilenwellenleitergitter-Interrogators; eigene Darstellung aus [5.6].....	179
Abbildung 5.10: Experimenteller Aufbau zur Charakterisierung des polymeren Zeilenwellenleitergitters; eigene Darstellung aus [5.6].....	179
Abbildung 5.11/5.12/5.13: Laserrastermikroskopaufnahmen des Polymerwellenleiters nach dem Einschreiben des Bragg-Gitters mit der Punkt-für-Punkt-Methode vor dem Aufbringen der oberen Mantelbeschichtung, das Höhenprofil (links und rechts unten) des Wellenleiters zeigt Abmessungen von 4,841 $\mu$ m Breite und 2,572 $\mu$ m Höhe an. ....	181
Abbildung 5.14/5.15: Reflexions- (links) und Transmissionsspektrum (rechts) eines mit Femtosekundenlaserbearbeitung hergestellten Polymer-Bragg-Gitter in einem mittels Direktlaser-Lithographieverfahren gefertigten Polymerwellenleiter. ....	181
Abbildung 5.16: Schematischer Versuchsaufbau zur Charakterisierung des Polymer-Faser-Bragg-Gitters (Polymer FBG); eigene Darstellung in [5.7]. ....	182
Abbildung 5.17: Temperaturstufenexperiment 1 mit einem Polymer-Bragg-Gitter unter Messung der Reflexionswellenlänge, der Umgebungstemperatur und der Luftfeuchtigkeit; die zum Temperaturverlauf (rote Kurve) beistehenden Werte zeigen die eingestellte Regeltemperatur an, die aufgrund der Kammergröße vom tatsächlich am Sensor vorherrschenden Wert abweicht. ....	183
Abbildung 5.18: Temperaturstufenexperiment 2 mit einem Polymer-Bragg-Gitter unter Messung der Reflexionswellenlänge, der Umgebungstemperatur und der Luftfeuchtigkeit; es findet keine Luftfeuchtigkeitsregulierung und damit keine Annäherung an den Ausgangswert statt. ....	184
Abbildung 5.19: Strukturbild des konstruierten Neuronalen Netzwerks basierend auf einem zweischichtigen Feedforward-Typ; jede Schicht ist dabei lediglich mit ihrer nächsthöhergelegenen verknüpft. ....	185
Abbildung 5.20: Temperaturstufenexperiment 3 mit einem Polymer-Bragg-Gitter unter Messung der Reflexionswellenlänge, der Umgebungstemperatur und der Luftfeuchtigkeit; es findet mithilfe von Kaliumcarbonat eine Regulierung der Luftfeuchtigkeit statt. ....	186
Abbildung 5.21: Vom angelernten Neuronalen Netzwerk berechneter Temperaturverlauf des Temperaturexperiments 3 aus den in Abbildung 6.10 dargestellten Messdaten Wellenlängenverschiebung und Luftfeuchtigkeit; der tatsächlich gemessene Temperaturwert ist aus Sicht der künstlichen Intelligenz unbekannt. ....	187
Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Energiesystemstruktur; jeder der sechs Batteriezellenstränge wird von einem Batteriemanagementsystem überwacht. ....	194
Abbildung 6.2: Gemessene, flächennormalisierte Sonneneinstrahlung am Standort der Anlage; der höchste aufgezeichnete Wert beträgt 1.020 W/m <sup>2</sup> . ....	198

Abbildung 6.3: Lade- und Entladeexperiment zur Validierung der Systemleistung und der -parameter; dargestellt sind die Batteriezustandswerte Spannung, Strom und Ladezustand sowie die Sonneneinstrahlung. ....	199
Abbildung 6.4: Charakteristische Temperaturverläufe während des Lade- und Entladeexperiments; zusätzlich zu den Temperaturverläufen des Master-Batteriemanagementsystems werden die Werte eines Zwischenraums von zwei zentral angeordneten Zellen innerhalb des ersten Strangs dargestellt. ....	201
Abbildung 6.5: Systemübersichtsbild mit Photovoltaikanlage im Vordergrund und dem Batteriehaus auf der linken Seite; für die Solarmodule wird eine ebene Fläche geplant, um eine gute Ausrichtung zu erreichen.....	203

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Gegenwärtig am deutschen Markt verfügbare Elektrofahrzeuge [1.10-1.13]; recherchiert ist jeweils das Modell mit der größten Traktionsbatteriekapazität und der ansonsten geringsten Ausstattungsvariante.....	3
Tabelle 1.2: Den Markt für Elektrofahrzeugtraktionsbatterien dominierende Konzerne mit dem jeweiligen Gesamtenergieinhalt der abgesetzten Zellen und dem geographischen Schwerpunkt der Entwicklung und Fertigung [1.21-1.24]; angegeben sind fernerhin die hauptsächlich verwendete Zellgeometrie (zylindrisch, prismatisch oder Pouch), die verfügbare Einzelzellkapazität sowie die verarbeitete Zellchemie (anodenseitig Graphit (C) oder Lithiumtitanat (LTO); kathodenseitig Nickelkobaltmanganoxid (NMC), Nickelkobaltaluminiumoxid (NCA) oder Lithiumeisenphosphat (LFP)).	6
Tabelle 2.1: Übersicht ausgewählter Kathodenmaterialien; der Gesamtenergieinhalt einer Zelle ergibt sich aus der gewichts- beziehungsweise volumenbezogenen Fähigkeit des Wirtsmaterials Lithiumionen zu speichern sowie der Potenzialdifferenz aus den beiden Elektrodenpotenzialniveaus.	38
Tabelle 2.2: Die wichtigsten Elektrolytlösungsmittel aus der Gruppe der zyklischen und nichtzyklischen Ester; nach [2.54].	39
Tabelle 2.3: Übersicht über Degradationsmechanismen in Lithiumionenbatteriezellen an den einzelnen Hauptkomponenten unter Angabe einer Literaturquelle.....	42
Tabelle 3.1: Elf maßgebliche Ausgasungsbestandteile aus havarierten Lithiumionenbatteriezellen und deren Gefahren; anstelle von Kohlenstoffdioxid (CO <sub>2</sub> ) ist Carbonylsulfid (COS) wegen der höheren Gefährdungsrelevanz aufgeführt.	78
Tabelle 4.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Glasfasertypen; Faser C wird für die erstmalige Herstellung von Faser-Bragg-Gittern in kohlenstoffbeschichtete Glasfasern im Punkt-zu-Punkt-Schreibverfahren verwendet.	131
Tabelle 4.2: Maximale Doppelbrechungswerte der Faser-Bragg-Gitter, die durch Anwendung der Punkt-zu-Punkt-Fertigungsmethode in den ausgewählten Glasfasern P, A, CP und CA integriert sind, um die wasserstoffbedingte Degradation von Glasfasern zu bewerten.	134
Tabelle 4.3: Detektierte Signalintensitätsänderungen der Fasern SMF1310 9/125 (Leoni, Deutschland) (P), G.652.D (Prysmian, Italien) (A), SMT-A1310J (OFS, USA) (CP) und SMFHA (Corning, USA) (CA) durch die Einwirkung einer aggressiven Wasserstoffatmosphäre an den Sensorpositionen 1.550 nm und 1.555 nm.....	137
Tabelle 4.4: Mittelwerte der Bruchkräfte bei den Fasern SM1250SC(10/125)CP (Fibercore, Großbritannien) (C), SMF1310 9/125 (Leoni, Deutschland) (P) und G.652.D (Prysmian, Italien) (A) als Rohfaser und mit integrierten Bragg-Gittern aus den Zugversuchen; aufgeführt sind außerdem die jeweiligen Standardabweichungen der einzelnen Messpunkte.....	139
Tabelle 6.1: Projektbeispiele für die stationäre Energiespeicherung mit Lithiumionentraktionsbatterien nach ihrem ersten Lebenszyklus.....	192

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Antonio Nedjalkov

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Antonio Nedjalkov

## Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Wolfgang Schade herzlichst danken, der mich über den gesamten Promotionszeitraum akademisch und im Werdegang eng begleitete, mir ein sehr facettenreiches sowie freundschaftliches Arbeitsumfeld schuf und mir ein außerordentliches Vertrauen bei der Ausgestaltung der Forschungsthemen entgegengebracht.

Für die akademische Betreuung in den Bereichen der Batterietechnologie und Materialwissenschaften sowie für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Förderung der Kooperation unserer Institute danke ich Prof. Matthias Busse in besonderer Weise.

Ein ausdrücklicher Dank gilt Dr. Julian Schwenzel, der meine bisherige Zeit als Wissenschaftler durch eine innige und vertraute Zusammenarbeit prägte und der dank seines fortwährend wohlwollenden Beistandes alle Vorhaben hinsichtlich ihrer Akkuratess und in Bezug auf die eigene Selbstsicherheit ungemein aufwertete.

Über allem Maße möchte ich meinem engsten Kollegen Jan Meyer danken, mit dem ich von Beginn an ein in jeglicher Situation zusammenstehendes, eigenmotivierendes, gestalterisches und mitunter auch närrisches Team bilden durfte, welches das Fundament dafür war den beinahe täglichen Gang ins Institut mit Vergnügen anzutreten.

Für sein unermüdliches und beinahe fanatisches Engagement im Dienste der Wissenschaft bin ich Dr. Wolfgang Schippers verbunden, der mich bereitwillig in die Künste der guten Laborführung und Experimentalphysik einführte.

In gleicher Weise danke ich Dr. Christian Waltermann für seine umfassende Wissensteilung in den Bereichen der Laserphysik und Anlagensteuerung sowie für die von ihm immerwährend ausgehende Motivation zum Erreichen der gesteckten Forschungsziele.

Ein besonderes Dankeswort geht auch an Dr. Jan Koch, der mir und allen weiteren Mitstreitern mit selbstlosem Einsatz beständig seine unerschöpfliche Hilfsbereitschaft bei der Umsetzung unlösbarer Aufgaben entgegenbrachte und zudem stets in allen Belangen ein vortrefflicher Kollege und Freund war.

Ich möchte außerdem Alexander Doering offenherzig für die großartige Unterstützung beim Aufbau der Messsysteme, Herstellung der Sensorik und vor allem für die unzählbaren spaßigen Momente während der gemeinsamen Zeit danken, welche die ohnehin schon abwechslungsreichen Tage und allzu häufigen Abendende noch kurzweiliger verfliegen ließen.

Für die mühevollen Einführung in die für mich zuvor unvorstellbare Welt der Plastesensorik sowie die ehrliche und uneingeschränkt kollegiale Zusammenarbeit danke ich Dr. Rozalia Orghici.

Ich danke Elke Pichler für die zielstrebige und gemeinhin amüsante Kooperation beim Mischen, Backen, Schneiden, Anstrahlen und meistens wehleidigen Entsorgen von angeblich lichtführenden Polymeren.

Auch Daniel Nedelcu bin ich zu tiefstem Dank für sein unvergleichliches Engagement und intrinsische Motivation beim Herstellen von Sensorstrukturierungen und für die unzählbaren Laborstunden beim Puls laserbeschießen von winzigen Polymerstegen verpflichtet.

Ein weiteres Dankeschön geht an Konrad Bethmann, der mit den Simulationen der Sensorelemente die Voraussetzung für deren Gangbarmachung legte und der mit so großer Begeisterung von, nach meinem damaligen Kenntnisstand, phantasievollen physikalischen Phänomenen berichtete, dass jedes demgemäß in den Messschaltungen eingesammelte Photon in der späteren Anwendung ein unfassbares Glücksmoment auslöste.

Herzlichst möchte ich Alexander Gräfenstein für die überaus freundschaftliche, unveränderbar engagierte und in jeglicher Hinsicht gewissenhafte Zusammenarbeit sowie für die zielorientierten Projektakquisebesprechungen am Staugraben in Oldenburg danken.

In ausdrücklicher Weise bin ich Heiko Göken dankbar, dessen unbeirrbarer Forschergeist auch für mich ein fortdauernder Ansporn war und der zudem in allen, auch über den normalen Institutsalltag hinausgehenden Abenteuern ein zuverlässiger und darüber hinaus äußerst humoristischer Kumpan zu sein pflegte.

Mit großem Eifer danke ich Torben Lüddecke für die zuverlässige, präzise und zuweilen auch ästhetische Umsetzung wilder Konstruktionszeichnung sowie für die unerschütterliche Geduld beim Anfertigen neuer Bauteile, die aufgrund falscher Maßangaben oder spontanen Abänderungen nur zu oft über eine kurze Daseinsberechtigung verfügten und ich bin ihm zutiefst für seine aufrichtige und zuvorkommende Einstellung gegenüber seinen Kollegen verbunden.

Zuinnerst möchte ich auch Dr. Jörg Voß danken, der trotz seiner eigenen Emsigkeit unseren Vorhaben stets unbarmherzig die höchste Priorität einräumte, meine handwerkliche Unzulänglichkeit dabei mehr als ausglich und überdies mit eindrucksvoller Kreativität stets eine nicht annähernd in ausreichender Weise wertzuschätzende Mitwirkung zu erzielen vermochte.

Für seine großartige Hilfe beim Einrichten der Messrechner, Beherrschen der Datenflut, Entwickeln der Programmoberflächen und Instandbringen der erzielten Ergebnisse zur medialen Vorzeigbarkeit gruschle ich innig Michael Plümer.

Ein dankendes Petri Heil geht an Alexander Oberland, der mich mit seinen glühenden und unbeirrbaren Forschungsambitionen fortwährend mitriss, mir weithin mit seinem Stromverständnis das Deuten von zuvor verschleierte Resultaten offenbarte und der über die zahllosen, gemeinsam verlebten Experimenttage ein durchweg geschätzter Kollege war.

Ich danke Marcel Thiele für die langjährige und vertrauensvolle Zusammenarbeit bei der gewollten und mitunter versehentlichen Zerstörung elektrochemischer Stromspeicher sowie für seine diskrete Überzeugung ob der Überlegenheit faseroptischer Sensorsysteme gegenüber elektrischen Messverfahren.

Meine inständige Dankbarkeit gebührt Maximilian Reimer, der mir seit jeher ein wirklicher Freund und Gesinnungsbruder war und ohne den die Anfertigung der ausschweifenden Veröffentlichungen Wunschdenken geblieben und die Herausarbeitung monetär effizienter Prozesse innerhalb der Batteriegruppe töricht gewesen wäre.

Einen speziellen Dank möchte ich für Dr. Gottfried Römer, Dr. Martin Held, Heiner Vogt und Christian Börmel für ihr der Arbeit des Sisyphos ranggleiches Joch des klaglosen Durcharbeitens der zähen, auslaugenden und vielleicht sogar abschnittsweise verstörenden Abhandlungen verlauten.



Ich möchte Christine Trantow recht herzlich für ihre unaufhörliche Hilfsbereitschaft bei der Erstellung von Berichten, Bestellungen, Dienstreiseanträgen, Geheimhaltungsvereinbarungen, Kooperationsverträgen, Exportkontrollen, Ausschreibungen, Einstellungen sowie allen weiteren lieb gewonnenen Beschäftigungen außerhalb des Laboralltags und für ihr beeindruckendes Verhandlungsgeschick bei den intensiven Auseinandersetzungen mit den entsprechenden administrativen Stellen danken.

Auch sei an dieser Stelle aufrichtig der tapferen Hundertschaft studentischer Hilfskräfte gedankt, die in der Hoffnung auf eine gute Abschlussnote beziehungsweise ein vorzeigbares Arbeitszeugnis meistens Übernatürliches oder zumindest Übervertragliches leisteten, ohne deren Mitwirken jedoch die Anfertigung einer ausschweifenden Promotionsschrift vom Grundsatz her undenkbar wäre.

Von größter Bedeutung war für mich die bedingungslose Förderung und unversiegbare Unterstützung durch meine Eltern Annett und Silvio sowie durch meine Großeltern Christel, Brigitte, Eberhard und Rolf, deren Lebensleistungen mir stets haltgebende und zukunftsweisende Vorbilder waren. Hierfür möchte ich mich in aller Form bedanken und hoffe, dass meine bisher zurückgelegten Schritte eine gediegene Frohgestimmtheit erwirken.

Allem übergeordnet möchte ich hingebungsvoll meiner Frau Jennifer für ihren Verzicht während der Erstellung der Arbeit und ihr Verständnis für lange Institutsabende, alternierende Gemütsbewegungen und weitschweifige Experimentresultatsberichterstattungen sowie für die intensiven Diskussionen um die korrekte Oxford-Kommasetzung beim Verfassen der Veröffentlichungen danken.

Für ihre lebenslange Bemühtheit danke ich nicht zuletzt Johann Sebastian Bach, Georg Friedrich Händel und Georg Philipp Telemann, deren Werke die Tasten sooft wie von Geisterhand durch die langwierigsten Schreibpassagen führten.